

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Integration von nanoskaligen III-V Halbleiterstrukturen auf Silizium für die solare Energiekonversion

Eingereicht in der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Ilmenau

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Matthias Steidl
aus Fürth

Datum der Einreichung	22.10.2018
Tag der wissenschaftlichen Aussprache	06.05.2019
Gutachter	Prof. Dr. Thomas Hannappel Prof. Dr. Stefan Krischok Dr. Werner Prost

Abstract

Renewable energies are the future of a clean, sustainable and economic energy supply. Here, solar energy conversion will play a significant role. Multi-absorber structures consisting of III-V semiconductors as upper sub cells and Si as cheap substrate and lower sub cell possess great potential for highly-efficient photovoltaics and solar water splitting. Si and III-V semiconductors, however, exhibit different crystal structures and lattice parameters, causing crystal defects during III-V layer growth on Si. Defects, such as dislocations and antiphase disorder, can drastically lower the solar conversion efficiency and should thus be suppressed during growth. The utilization of III-V nanowire (NW) structures instead of planar structures allows to reduce or even avoid formation of those defects and, additionally, to profit from the NW geometry. Nonetheless, several challenges have to be overcome, such as an appropriate preparation of Si substrates, growth of suitable transition layers between Si and the III-V NWs, control over the growth direction and the stoichiometry of the NWs as well as their controlled and sufficient doping. The aim of this work therefore is to create a detailed understanding of growth processes on the atomic scale and thereby gain control over each of the mentioned preparation steps. Metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) is used to prepare layer and NW structures, the latter being produced via the Au-catalyzed vapor-liquid-solid (VLS) method.

The condition and atomic structure of the substrate surface play a crucial role for well-defined, low-defect, heteroepitaxial growth. It is shown that Si(111) behaves essentially different in the H_2 ambient of the MOVPE reactor than during the established preparation in ultrahigh vacuum: after thermal deoxidation, the surface terraces are atomically well ordered in a (1×1) reconstruction with monohydride termination. Reflection anisotropy spectroscopy is found to be suitable for in-situ monitoring of the thermal deoxidation of vicinal Si(111) substrates. In the next process step thin, pseudomorphic GaP films are suitable as transition layers due to their low lattice mismatch to Si. For NW growth vertically to the substrate GaP(111) with B-type polarity is required. Epitaxy of GaP on H-terminated Si(111), however, results in A-polar GaP. By means of a preceding As-termination of the Si(111) surface, the polarity can be inverted to GaP(111)B. Commonly, heteroepitaxial (111) layer growth is accompanied by the formation of rotational twins. It is observed that rotational twin boundaries (RTBs), which intersect the surface of GaP/Si(111) heterosubstrates, generally cause horizontal NW growth and may even suppress NW growth entirely. Away from RTBs, the NW growth direction switches from horizontal to vertical in the case of homoepitaxial NWs, whereas heteroepitaxial NWs continue growing horizontally. To understand this rich phenomenology, a quantitative, kinetic, nucleation model is developed. Independent of the occurrence of RTBs, this model can generally explain the prevalent observation of horizontal NW growth in lattice mismatched systems. The density of RTBs can be reduced applying vicinal Si substrates, thereby improving the surface morphology at the same time. The effect is markedly more pronounced for the $\langle -1-12 \rangle$ miscut compared to the opposing $\langle 110 \rangle$ misorientation. By using the best GaP/Si heterosubstrates and an appropriate NW preparation, it is finally possible to achieve growth of binary and ternary NW structures with yields of vertical NWs exceeding 97%. Furthermore, the in-situ incorporation of dilute amounts of N into III-V NW structures during MOVPE is demonstrated for the first time. Two approaches are successful: N-incorporation during VLS growth; and N-incorporation during growth of a shell. In addition, GaAsP NWs of different composition and high morphological quality are prepared. Furthermore, the doping of NWs is investigated. Freestanding NWs are analyzed by a multi-tip scanning tunneling microscope, allowing to adjust growth parameters for the desired doping profiles. Thus, this work establishes a fundamental understanding of the preparation steps essential for the MOVPE-VLS growth of III-V NWs on silicon, laying the foundation for further studies of the growth of specific device structures.

Kurzfassung

Erneuerbare Energien sind die Zukunft einer sauberen, nachhaltigen wie wirtschaftlichen Energieversorgung. Dabei wird die solare Energiekonversion eine bedeutende Rolle spielen. Ein großes Potential für hocheffiziente Photovoltaik und solare Wasserspaltung besitzen Mehrfach-Absorberstrukturen bestehend aus III-V-Halbleitern als obere Teilzellen mit Si als günstigem Substrat und gleichzeitig unterer Teilzelle. Si und III-V-Halbleiter weisen jedoch unterschiedliche Kristallstrukturen und Gitterparameter auf, weshalb beim III-V-Schichtwachstum auf Si Kristalldefekte entstehen, welche die solare Konversionseffizienz drastisch senken (z. B. Versetzungen und Antiphasenunordnung). Die Nutzung von III-V-Nanodraht-Strukturen an Stelle von Schichtstrukturen gestattet es, diese Defektbildung zu reduzieren oder gar zu vermeiden und zusätzlich von der Nanodrahtgeometrie zu profitieren. Dennoch gilt es eine Vielzahl an Herausforderungen zu bewältigen. Dazu gehören u. a. die Präparation adäquater Si-Substrate, die Herstellung geeigneter Übergangsschichten zwischen Si und den III-V-Nanodrähten, die Kontrolle über die Wachstumsrichtung und die Stöchiometrie der Drähte sowie ihre kontrollierte und ausreichende Dotierung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher ein detailliertes Verständnis auf möglichst atomarer Skala zu schaffen und somit die Kontrolle über jeden einzelnen der genannten Präparationsschritte zu erlangen. Schichten und Nanodrähte werden dabei über die metallorganische Gasphasenabscheidung (MOVPE) präpariert, wobei für letztere die Au-katalysierte Vapor-Liquid-Solid (VLS) Methode angewendet wird.

Für ein definiertes, defektarmes, heteroepitaktisches Wachstum spielen der Zustand und die atomare Struktur der Substratoberfläche eine entscheidende Rolle. Es zeigt sich, dass die Si(111)-Oberfläche sich in der H_2 -Atmosphäre des MOVPE-Reaktors wesentlich anders verhält als während der etablierten Präparation in Ultrahochvakuum: Nach thermischer Deoxidation sind die Oberflächen-Terrassen atomar wohlgeordnet und besitzen eine (1×1) -Rekonstruktion mit Monohydrid-Terminierung. Reflexionsanisotropie-Spektroskopie erweist sich als geeignet die thermische Deoxidation fehlorientierter Substrate in-situ zu beobachten. Als Übergangsschicht eignen sich im nächsten Prozessschritt aufgrund der geringen Gitterfehlangepassung dünne, pseudomorphe GaP-Filme. Vertikales Nanodrahtwachstum erfordert dabei B-polares GaP(111). Epitaxie von GaP auf H-terminiertem Si(111) resultierte jedoch in A-Typ Polarität. Mit Hilfe einer vorangehenden As-Terminierung der Si(111)-Oberfläche gelingt es, die Polarität zu GaP(111)B umzukehren. Ein typischer Defekt in III-V/IV(111)-Heterostrukturen sind Rotationszwillingsgrenzen (RZGs). Wie sich zeigt, wirken sich diese nachteilig auf anschließendes Nanodrahtwachstum aus, indem sie es entweder vollständig unterdrücken, diagonal zur Substratoberfläche oder horizontal entlang der RZG verlaufen lassen. Verlässt ein horizontaler Nanodraht die RZG, entscheidet die Gitterfehlangepassung über die weitere Wachstumsrichtung: homoepitaktische Nanodrähte setzen ihre Wachstum in die Senkrechte fort, während heteroepitaktische horizontal bleiben. Zum Verständnis dieser Phänomenologie wird ein quantitatives, kinetisches Nukleationsmodell entwickelt. Unabhängig vom Auftreten von RZGs vermag dieses Modell, das horizontale Nanodrahtwachstum in gitterfehlangepassten Systemen zu erklären. Mit Hilfe von fehlorientierten Substraten kann die Dichte von RZGs reduziert und somit gleichzeitig die Oberflächenmorphologie verbessert werden. Der Effekt ist für die $\langle -1-12 \rangle$ -Fehlorientierung deutlich stärker ausgeprägt als für die entgegengesetzte $\langle 110 \rangle$ -Fehlorientierung. Unter der Verwendung der besten GaP/Si-Heterosubstrate und geeigneter Nanodrahtpräparation, können schließlich binäre und ternäre Halbleiterstrukturen mit Anteilen senkrechter Nanodrähte von über 97% auf GaP/Si erreicht werden. Außerdem gelingt es erstmals verdünnt-Stickstoff-haltige Nanodrahtstrukturen via MOVPE zu präparieren. Zwei Ansätze sind erfolgreich: N-Einbau während des VLS-Wachstums; und N-Einbau in eine Hülle. Zudem werden GaAsP-Nanodrähte unterschiedlicher Zusammensetzung und hoher morphologischer Güte hergestellt. Darüber hinaus wird die Dotierung von Nanodrähten mittels eines Vierspitzen-Rastertunnelmikroskops untersucht. Hiermit werden Widerstandsprofile freistehender Nanodrähte bestimmt, was eine anschließende Anpassung der Wachstumsparameter an gewünschte Dotierprofile erlaubt. Somit wird in der vorliegenden Arbeit ein fundamentales Verständnis der für das MOVPE-VLS Wachstum von III-V-Nanodrähten auf Silizium essentiellen Präparationsschritte geschaffen und damit die Grundlage für weitere Untersuchungen des Wachstums spezifischer Bauelementstrukturen gelegt.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der monolithischen Integration von III-V-Nanodrahtstrukturen auf Silizium mit dem Ziel, hocheffiziente Tandemabsorber-Strukturen für die Photovoltaik und solare Wasserspaltung zu schaffen. Ein Teil der Arbeit ist im Rahmen des „Nano-III-V-pins“ Verbundprojektes des Bundesministeriums für Bildung und Forschung in enger Zusammenarbeit mit A. Paszuk (v.a. As-Modifikation der III-V/Si Grenzfläche, s. Dissertation [1]), W. Zhao (v.a. Si(111)-Oberfläche und Rastertunnelmikroskopie, s. Dissertation [2]) und C. Koppka (v. a. Vermeidung von Rotationszwillingen, s. Dissertation [3]) entstanden. Die vorliegende Arbeit befasst sich insbesondere mit der in-situ Analyse des Silizium-Deoxidationsprozesses und dem Verständnis des Nanodrahtwachstums sowie dessen Abhängigkeit von den Substrateigenschaften mittels Kombination aus Experiment und Modellierung. Gastaufenthalte beim Projektpartner an der Universität Duisburg-Essen erleichterten dabei den Einstieg in die Nanodrahtepitaxie. Weitere fruchtbare Kooperationen bestanden zu S. Korte vom Forschungszentrum Jülich (s. Dissertation [4]) und A. Nägelein, welche die elektrische Charakterisierung der Nanodrähte vornahmen, sowie zu L. Winterfeld, welcher bei der Modellierung des Nanodrahtwachstum mitwirkte (s. Dissertation [5]).

Publikationsliste

Artikel in referierten Fachzeitschriften

- 1) M. Steidl, M. Wu, K. Peh, P. Kleinschmidt, E. Spiecker, T. Hannappel (2018).
Impact of N-incorporation on VLS-growth of GaP(N) nanowires utilizing UDMH.
Nanoscale Research Letters, 13, 417. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2833-6>
- 2) M. Steidl, K. Schwarzburg, B. Galiana, T. Kups, O. Supplie, P. Kleinschmidt, G. Lilienkamp, T. Hannappel (2019).
MOVPE growth of GaP/GaPN core-shell nanowires: N incorporation, morphology and crystal structure. *Nanotechnology*, 30, 10. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf607>
- 3) M. Steidl, C. Koppka, L. Winterfeld, K. Peh, B. Galiana, O. Supplie, P. Kleinschmidt, E. Runge, T. Hannappel (2017).
Impact of Rotational Twin Boundaries and Lattice Mismatch on III–V Nanowire Growth.
ACS Nano, 9, 8679–8689. <http://doi.org/10.1021/acsnano.7b01228>
- 4) A. Nägelein, M. Steidl, S. Korte, B. Voigtländer, W. Prost, P. Kleinschmidt, T. Hannappel (2018).
Investigation of charge carrier depletion in freestanding nanowires by a multi-probe scanning tunneling microscope. *Nano Research*, 11(11), 5924–5934.
<https://doi.org/10.1007/s12274-018-2105-x>
- 5) W. Zhao, M. Steidl, A. Paszuk, S. Brückner, A. Dobrich, O. Supplie, P. Kleinschmidt, T. Hannappel (2017). **Analysis of the Si(111) surface prepared in chemical vapor ambient for subsequent III-V heteroepitaxy.** *Applied Surface Science*, 392, 1043–1048.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.081>
- 6) S. Korte, M. Steidl, W. Prost, V. Cherepanov, B. Voigtländer, W. Zhao, P. Kleinschmidt, T. Hannappel (2013). **Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires.** *Applied Physics Letters*, 103(14), 143104. <http://doi.org/10.1063/1.4823547>
- 7) O. Supplie, O. Romanyuk, C. Koppka, M. Steidl, A. Nägelein, A. Paszuk, A. Dobrich, L. Winterfeld, P. Kleinschmidt, E. Runge, T. Hannappel (2018).
Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of III-V-on-Silicon: Experiment & Theory.
Invited Review. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(4), 103–132.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.07.002>
- 8) A. Nägelein, L. Liborius, M. Steidl, C. Blumberg, P. Kleinschmidt, A. Poloczek, T. Hannappel (2017). **Comparative analysis on resistance profiling along tapered semiconductor nanowires: multi-tip technique versus transmission line method.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(39), 394007. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa801e>
- 9) C. Koppka, A. Paszuk, M. Steidl, O. Supplie, P. Kleinschmidt, T. Hannappel (2016).
Suppression of Rotational Twin Formation in Virtual GaP/Si(111) Substrates for III–V Nanowire Growth. *Crystal Growth & Design*, 16(11), 6208–6213.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00541>
- 10) A. Paszuk, S. Brückner, M. Steidl, W. Zhao, A. Dobrich, O. Supplie, P. Kleinschmidt, W. Prost, T. Hannappel (2015). **Controlling the polarity of metalorganic vapor phase epitaxy-grown GaP on Si(111) for subsequent III-V nanowire growth.** *Applied Physics Letters*, 106(23), 231601. <http://doi.org/10.1063/1.4922275>

- 11) S. Korte, A. Nägelein, M. Steidl, W. Prost, V. Cherepanov, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, B. Voigtländer (2018). **Charge transport in GaAs nanowires: Interplay between conductivity through the interior and surface conductivity.** *J. Phys.: Condens. Matter* 31, 074004. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaf515>
- 12) A. Nägelein, C. Timm, M. Steidl, P. Kleinschmidt, T. Hannappel (2018). **Multi-probe electrical characterization of nanowires for solar energy conversion.** *Journal of Photovoltaics*, 9(3), 673–678. <http://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2894065>

Internationale Konferenzen und Workshops:

M. Steidl, C. Koppka, P. Kleinschmidt, T. Hannappel

Growth kinetics of Au-catalyzed VLS grown GaP-nanowires employing TBP and TMGa
Vortrag bei der CPFN-2016 (2016), Ilmenau

M. Steidl, S. Korte, W. Prost, W. Zhao, V. Cherepanov, P. Kleinschmidt, B. Voigtländer, T. Hannappel

Electrical characterization of free-standing GaAs nanowires by multitype STM
Vortrag bei der IVC 19 in Paris (2013), Frankreich

M. Steidl, W. Zhao, S. Korte, W. Prost, P. Kleinschmidt, B. Voigtländer, T. Hannappel

Investigation of the doping profile of Zn-doped GaAs nanowires by a multitype STM
Poster bei der EWMOPVE XV (2013), Aachen

M. Steidl, A. Paszuk, W. Zhao, S. Brückner, A. Dobrich, O. Supplie, L. Luczak, P. Kleinschmidt, H. Döscher, T. Hannappel (2013) **MOVPE-preparation of Si(111) surfaces for III-V nanowire growth.** In *Conference Proceedings - International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*. <http://doi.org/10.1109/ICIPRM.2013.6562590>

M. Steidl, W. Zhao, S. Korte, W. Prost, P. Kleinschmidt, B. Voigtländer, T. Hannappel

Electrical properties of Zn-doped GaAs nanowires characterized by a multitype STM
Poster bei der Nanowiring Fallschool 2013 in Alghero, Italien

Nationale Konferenzen und Workshops (Auswahl):

M. Steidl, C. Koppka, L. Winterfeld, K. Peh, B. Galiana, O. Supplie, P. Kleinschmidt, E. Runge, T. Hannappel.

Impact of Rotational Twin Boundaries and Lattice Mismatch on III-V Nanowire Growth
Vortrag beim DGKK-Workshop "Epitaxie von III/V Halbleitern" (2017), Freiburg

M. Steidl, S. Korte, W. Zhao, H. Junker, W. Prost, V. Cherepanov, B. Voigtländer, P. Kleinschmidt, T. Hannappel.

Electrical properties of freestanding GaAs nanowires investigated by a multi-tip STM
Vortrag bei der DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie 2015, Berlin

M. Steidl, C. Koppka, P. Kleinschmidt, T. Hannappel

Growth kinetics of Au-catalyzed VLS grown GaP-nanowires employing TBP and TMGa
Vortrag beim DGKK-Workshop "Epitaxie von III/V Halbleitern" (2015), Göttingen

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	iii
Kurzfassung	v
Vorwort	vii
Publikationsliste	ix
Inhaltsverzeichnis	xi
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Theoretische und experimentelle Grundlagen	5
2.1 Halbleiterkristalle.....	5
2.1.1 Kristallstruktur von Si und III-V-Halbleitern.....	5
2.1.2 Ternäre III-V-Halbleiter.....	6
2.2 Kristallwachstum und Gasphasenepitaxie	8
2.3 Partikelunterstütztes Nanodrahtwachstum.....	10
2.3.1 Massentransport und Diffusionslänge.....	11
2.3.2 Ortsabhängige Nukleation	13
2.3.3 Kristallstruktur, Morphologie und Oberflächen von Nanodrähten	16
2.4 Technische Umsetzung der MOVPE	19
2.5 Analysemethoden	21
2.5.1 Elektronenstrahlinduzierte Methoden	21
2.5.2 Weitere Methoden.....	23
3 Präparation und Analyse von Si(111)- Oberflächen in VPE-Umgebung	25
3.1 Atomare Struktur.....	25
3.2 in-situ Spektroskopie an Si(111) mit Fehlorientierung.....	28
3.2.1 Deoxidation von Si(111)6° (-1-12).....	29
3.2.2 Deoxidation von Si(111)3° (-1-12).....	32
3.2.3 Deoxidation von Si(111)6° (11-2).....	33
3.3 Kapitelzusammenfassung	34
4 GaP/Si(111)-Heterosubstrate	35
4.1 Kontrolle der Polarität von GaP auf Si(111)	35
4.2 Morphologie und Rotationszwillinge von bzw. in GaP/Si(111).....	38
4.3 Kapitelzusammenfassung	43
5 Nanodrahtwachstum auf GaP	45
5.1 Etablierung der Substratpräparation	45
5.1.1 Einfluss der Substratreinigung auf das Nanodrahtwachstum	45
5.1.2 Einfluss der Au-Deposition auf das Nanodrahtwachstum	47
5.2 GaAs-Nanodrahtwachstum auf GaP(111).....	48
5.3 GaP-Nanodrahtwachstum auf GaP(111)	52
5.3.1 Morphologie	53
5.3.2 Wachstumskinetik.....	54
5.4 Kapitelzusammenfassung	57
6 Nanodrahtwachstum auf GaP/Si(111): Einfluss von Rotationszwillingen und Verspannung auf Nanodrahtwachstum.....	59
6.1 Experimentaltail	59
6.1.1 GaAs- und GaP-Nanodrähte auf GaP-Schichten mit verschiedenen Zwillinganteilen.....	60

6.1.2	Einfluss von Zwillingsgrenzen auf GaP-Nanodrahtwachstum.....	61
6.1.3	Einfluss von Zwillingsgrenzen auf GaAs-Nanodrahtwachstum.....	65
6.1.4	Auftreten von Au-Partikeln ohne Nanodrahtwachstum.....	67
6.2	Nukleationsmodell.....	68
6.2.1	Allgemeine Beschreibung des Nukleationsmodells	68
6.2.2	Anwendung auf heteroepitaktisches Nanodrahtwachstum (GaAs)	71
6.2.3	Anwendung auf homoepitaktisches Nanodrahtwachstum (GaP)	75
6.2.4	Anwendung auf ternäres Nanodrahtwachstum (GaAsP)	76
6.2.5	Anwendung auf nicht-III-V-Systeme	78
6.3	Optimierung axialer Heteroübergänge für das Wachstum ternärer Halbleiterstrukturen auf GaP/Si(111).....	79
6.4	Kapitelzusammenfassung.....	82
7	Dotierung von III-V-Nanodrähten.....	83
7.1	Dotierte GaAs-Nanodrähte: Elektrische Charakterisierung und Morphologie	83
7.2	Amphotere Sn-Dotierung bei GaP-Nanodrähten.....	92
7.2.1	Auswirkung von TESn auf Morphologie.....	93
7.2.2	Elektrische Charakterisierung	95
7.2.3	Elektronenstrahlinduzierte Methoden: REM, EBIC, AES	96
7.3	Kapitelzusammenfassung.....	99
8	Wachstum ternärer Nanodrahtstrukturen	101
8.1	Wachstum von GaPN-Nanodrähten über VLS-Mechanismus	101
8.1.1	Auswirkung von UDMH auf Nanodrahtmorphologie.....	101
8.1.2	μ -Raman-Spektroskopie.....	105
8.1.3	μ -Photolumineszenz-Spektroskopie.....	109
8.1.4	TEM und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)	110
8.2	Wachstum von GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähten.....	112
8.2.1	Nanodrahtmorphologie und Kristallstruktur.....	112
8.2.2	μ -Raman-Spektroskopie.....	118
8.2.3	μ -Photolumineszenz-Spektroskopie.....	120
8.3	VLS-Wachstum von GaAsP-Nanodrähten	123
8.3.1	Verbesserung morphologischer Eigenschaften.....	124
8.3.2	Untersuchung der Zusammensetzung in Abhängigkeit von Präkursorflüssen und Reaktorbedingungen	125
8.3.3	μ -Photolumineszenz-Spektroskopie.....	128
8.4	Kapitelzusammenfassung.....	128
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	131
A.	Anhang	135
A.1	Substratpräparation.....	135
A.2	Bestimmung von Neigungs- und azimuthalen Winkeln.....	136
A.3	AES an Sn-dotierten GaP-Substraten und -Nanodrähten.....	138
A.4	HR-XRD an VLS-gewachsenen GaP(N)-Nanodrähten.....	138
	Abkürzungsverzeichnis.....	141
	Probennummern.....	143
	Quellenverzeichnis	145
	Danksagung.....	169

1 Motivation und Zielsetzung

Der durchschnittliche Wohlstand und die Lebensstandards der Weltbevölkerung nehmen seit Jahrzehnten kontinuierlich zu [6]. Zusammen mit der technologischen Entwicklung ist ein rasch ansteigender Energiebedarf entstanden [7], der primär durch fossile Brennstoffe gedeckt wird. Neben deren endlichen Vorkommen sind bei der Nutzung von Kohle, Öl und Erdgas Umweltschäden und die Freisetzung von Treibhausgasen (wie CO_2 und Methan) äußerst problematisch [8]. Letztere sind Hauptverursacher des anthropogenen Klimawandel, welcher immense Risiken mit sich bringt [9,10]. Zur Verringerung dieser Risiken zu einem tragbaren Maß ist eine rasche Abkehr von fossilen (und nuklearen) Brennstoffen hin zu einer nachhaltigen Energieversorgung mit „erneuerbaren“ Energien erforderlich. Dabei wird die Nutzung der Solarenergie, insbesondere die Photovoltaik und die solare Wasserspaltung, eine bedeutende Rolle spielen. Zeitgleich müssen Wege gefunden werden Energie effizient zu speichern, um eine ununterbrochene, ausschließlich erneuerbare Energieversorgung zu ermöglichen.

Die Photovoltaik bezeichnet die direkte Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrischen Strom. In Halbleitermaterialien werden durch Absorption von Photonen Elektron-Loch-Paare generiert, die in konventionellen Solarzellen an pn-Übergängen getrennt werden und durch elektrische Kontakte abgeleitet werden, so dass ein Stromfluss entsteht. Bei der (direkten) solaren Wasserspaltung hingegen rufen die getrennten Ladungsträger an einer Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche bei ausreichend hoher Spannung Redox-Reaktionen hervor: Elektronen reduzieren Protonen zu Wasserstoff und Löcher oxidieren Sauerstoffanionen zu O_2 . Dieser Ansatz der Energieumwandlung hat den besonderen Vorzug, dass die Energie chemisch in Wasserstoff gespeichert ist, und damit transportabel und zeitlich verzögert verwertbar ist.

Silizium ist seit Jahrzehnten das wichtigste Material der kommerziell betriebenen Photovoltaik (PV). Intensive Forschungsanstrengungen haben den Wirkungsgrad von Si-Solarzellen von 6% im Jahre 1954 [11] auf Effizienzen von bis zu 26.3% [12] steigern können – bei zeitgleicher Senkung der Produktionskosten [13]. Limitiert durch das Shockley-Queisser Limit [14] beträgt der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad einer Si-Einfachzelle (bei 25 °C und einer Sonne Bestrahlung) 29.4% [15], weshalb hier weitere Senkungen der Stromgestehungskosten über die Effizienz praktisch erschöpft sind. Mehrfachabsorber ermöglichen durch eine effizientere Ausnutzung des Sonnenspektrums Wirkungsgrade jenseits von Si-Einfachzellen. Wegen der niedrigen Kosten von Si und seiner etablierten Technologie sind Tandemzellen mit Si als Bottomzelle (1.1 eV Bandlücke) besonders attraktiv. Wie in Abbildung 1.1(a) zu sehen, sind bei geeigneter Bandlücke der Topzelle (idealerweise 1.72 eV) Effizienzen bis zu 44.8% möglich. III-V-Halbleiter besitzen nicht nur die Möglichkeit zur Einstellung variabler Bandlücken, sondern im Allgemeinen auch einen hohen Absorptionskoeffizienten, eine hohe Ladungsträgermobilität und eine hohe Langzeitstabilität an Luft (welche z. B. bei Perowskiten problematisch ist [16]).

Die monolithische Integration von III-V-Halbleitern auf Si bringt einige Herausforderungen mit sich. Eine davon besteht im Wechsel vom unpolaren Si hin zum polaren III-V-Material, wodurch u. a. Antiphasen-Unordnung hervorgerufen werden kann [17]. Eine weitere Herausforderung stellt die Gitterfehlانpassung aller klassischen III-V-Halbleiter mit ~1.7 eV Bandlücke zu Si dar (vgl. Abbildung 1.1(b)). Dies erfordert anspruchsvolle Ansätze, um III-V-Zellen hoher Qualität zu ermöglichen. Dazu gehören Pufferschicht-Systeme auf Basis von GaAsP zur graduellen Änderung der Gitterkonstante hin zu GaAsP mit geeigneter Bandlücke. Mit diesem Vorgehen gelang vor kurzem eine beachtliche PV-Effizienz von 15.3% [18]. Für Effizienzen oberhalb 35%

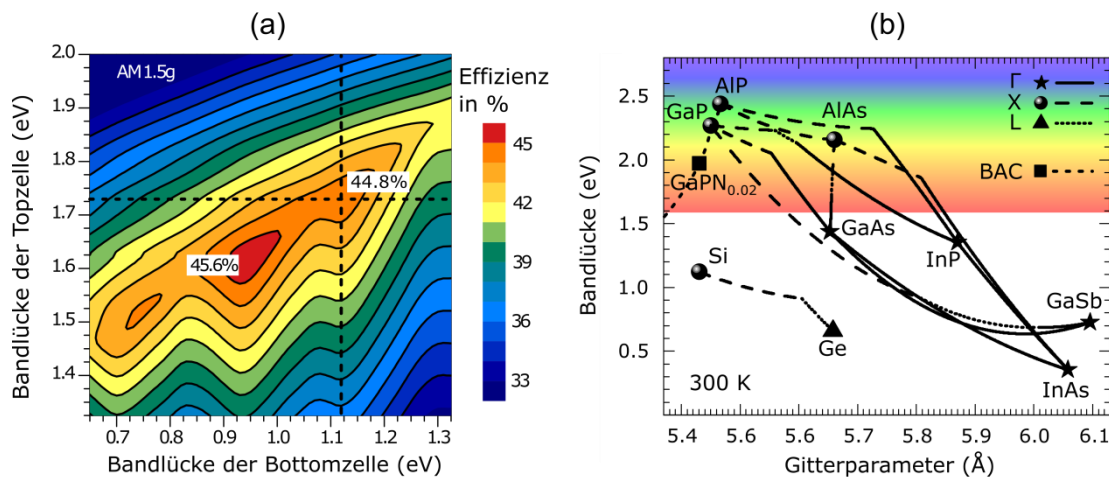


Abbildung 1.1: (a) Konversionseffizienzen für Tandem-Absorber als Funktion der Bandlücken von Bottom- und Topzelle für das AM1.5g Sonnenspektrum bei Raumtemperatur (RT). Die vertikale gestrichelte Linie zeigt die Bandlücke von Si an. (b) Bandlückenenergie von Element- und III-V-Halbleitern als Funktion des Gitterparameters bei RT. Abbildungen nach Ref. [19] und [20].

muss jedoch die Dichte an Schraubenversetzungen um mindestens eine Größenordnung auf $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ reduziert werden [21]. Ein anderer vielversprechender Ansatz ist die Beimengung weniger Prozente an Stickstoff (N) in Ga(As)P als Wirtsmaterial [22]. Dadurch kann der Gitterparameter an jenen von Si angepasst werden, bei einer zeitgleichen Anpassung von Größe und Natur der Bandlücke [23]. Zusätzlich bewirkt der Einbau von Stickstoff eine erhebliche Steigerung der chemischen Beständigkeit gegenüber wässrigen Medien [24,25]. Dies ist insbesondere für die Nutzung in Zellen zur solaren Wasserspaltung von Vorteil. Daneben erfüllt das Tandem aus Ga(As)PN und Si weitere Voraussetzungen für die solare Wasserspaltung: geeignete energetische Positionen von Valenz- und Leitungsband sowie eine ausreichend hohe Klemmspannung inklusive benötigter Überpotentiale [26]. Eine große Herausforderung bringt jedoch die Reduktion der Minoritäten-Diffusionslänge in Folge des Stickstoffeinbaus mit sich [27,28].

Die Anwendung nanoskaliger III-V-Strukturen wie III-V-Nanodrähte erlaubt es einige der Probleme, die bei der Epitaxie von III-V-Schichten auf Si auftreten, zu umgehen und zusätzlich von der Nanodrahtgeometrie zu profitieren. Nanodrähte weisen ein sehr hohes Aspektverhältnis und Durchmesser von wenigen bis einigen hundert Nanometern auf. Aufgrund dieses geringen Durchmessers ist die Spannungsrelaxation an Hetero-Grenzflächen sehr effizient [29]. Dies ermöglicht eine hohe Kristallqualität selbst bei Heteroepitaxie von Materialien mit signifikanter Gitterfehlانpassung wie z. B. bei InAs-Nanodrähten auf Si [30]. Dies erhöht die Freiheit hinsichtlich möglicher Materialkombinationen enorm – auch innerhalb der Nanodrahtstruktur. Darüber hinaus sind Absorption und Emission bei Nanodrähten dank des sogenannten Antenneneffekts wesentlich effizienter als bei planaren Strukturen [31,32], wodurch u. a. kostbares Material eingespart werden kann. Im Hinblick auf solare Wasserspaltung (und andere Anwendungen mit chemischen Reaktionen) stellt das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einen weiteren Vorzug dar [33]. Daneben sind Ansprüche an Material und Diffusionslänge – zumindest für sogenannte Kern-Mantel-Strukturen – reduziert, was insbesondere bei Ga(As)NP von großem Nutzen ist. Dies wird im Folgenden näher behandelt.

Für die Erzeugung von III-V-Nanodraht/Si Tandemsolarzellen sind zwei grundlegende Arten von Nanodraht-Architekturen, welche in Abbildung 1.2 skizziert sind, denkbar. Im axialen pn-Übergang sind die unterschiedlichen Dotierrichtungen übereinander entlang der Längsachse angeordnet. In der radialen Geometrie ist ein dotierter Kern von einer entgegengesetzt-dotierten Hülle umgeben; man spricht auch von einer Kern-Mantel- oder Kern-Hülle-Struktur.

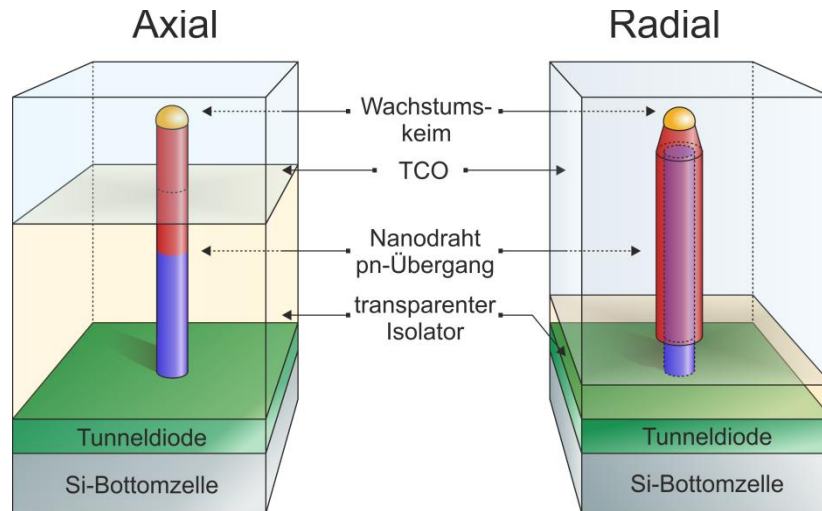


Abbildung 1.2: Zwei mögliche Architekturen von III-V-Nanodraht/Si Tandemsolarzellen, welche sich primär in der Geometrie des Nanodraht pn-Übergangs unterscheiden. Der radiale pn-Übergang (rechts) wird über das Wachstum sogenannter Kern-Mantel-Strukturen erzeugt. Rot und blau geben unterschiedliche Dotierrichtungen an; TCO steht für ein transparentes, leitendes Oxid.

Ein wesentlicher Vorteil des radialen Aufbaus ist die Entkopplung der Richtungen für Lichtabsorption und Ladungstrennung [34,35]: bei beiden Architekturen ist eine bestimmte Nanodrahtlänge erforderlich, um ausreichend Licht zu absorbieren. Beim axialen pn-Übergang muss jedoch gleichzeitig die Länge kurz genug gehalten werden, damit die Minoritätsladungsträger den pn-Kontakt erreichen können, ehe sie rekombinieren. Bei der Ladungstrennung in radialer Richtung hingegen spielt die Nanodrahtlänge eine untergeordnete Rolle, da die erforderliche Minoritätendiffusionslänge lediglich den Nanodrahtradius übersteigen muss. Damit sinkt der Anspruch an die Materialqualität gegenüber dem axialen Aufbau (sowie dem planaren). Trotz dieses Vorteils übersteigen bis dato die Rekorderffizienzen von (epitaktisch hergestellten) axialen Nanodrahtsolarzellen (13.8% bei InP [36] und 15.3% bei GaAs [37]), jene von radialen (6.4% bei InP [38] und 7.4% bei GaAs [39]). Wahrscheinliche Ursache hierfür sind höhere Anforderungen an eine definierte, homogene Dotierung, welche u. a. durch die verschiedenen Nanodraht-Seitenfacetten erschwert wird [35]. Hinsichtlich III-V-Nanodraht/Si-Solarzellen beläuft sich der aktuelle Rekord auf 11.4% Wirkungsgrad [40] (mit axialen pin-GaAs-Nanodrähten). Diese beachtlichen Effizienzen unterstreichen das große Potential von Nanodrähten für die hocheffiziente solare Energiekonversion, zeitgleich aber auch, dass der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad einer III/V-auf-Si Solarzelle von über 40% bei weitem noch nicht erreicht ist. Um weitere Fortschritte zu erzielen, ist ein grundlegendes Verständnis aller involvierten Prozessschritte und der einzelnen Vorgänge innerhalb des Bauelements notwendig – unabhängig der angestrebten Architektur, Präparationsweise und den verwendeten Materialien.

Ziel dieser Arbeit ist es den Weg zu einem Tandem mit ternären III-V-Halbleiter-Nanodrähten als Topzelle und Si als Bottomzelle zu ebnen, wobei GaP als Pufferschicht zum Si(111)-Substrat und die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) als Präparationsmethode dient. Dafür soll

ein detailliertes Verständnis hierbei erforderlicher Prozessschritte auf möglichst atomarer Skala geschaffen werden, um somit die Kontrolle über jeden einzelnen dieser Präparationsschritte zu erlangen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Funktionalität des angestrebten Tandems ist die Herstellung geradliniger Nanodrähte, welche senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Hierfür sind nicht nur geeignete Parameter für das Nanodrahtwachstum erforderlich, sondern auch ein adäquates Wachstumssubstrat. Daher soll zunächst die Präparation von Si(111) in MOVPE-Umgebung verstanden werden, um so die nachfolgende Präparation geeigneter GaP-Übergangsschichten zu gestatten. Zum einen müssen diese B-Typ-polar sein, zum anderen sollen sie eine möglichst hohe Kristallinität und eine glatte Oberfläche aufweisen. Dies erfordert die Vermeidung von Kristalldefekten wie z. B. Rotationszwillingen, welche typisch für die Heteroepitaxie auf Si(111) sind. Trotz der zu erwartenden negativen Auswirkungen von Rotationszwillingen auf nachfolgendes Nanodrahtwachstum, wurde dieser Problematik bisher wenig Aufmerksamkeit zu teil. Diese Arbeit setzt sich zur Aufgabe, diesbezüglich ein tiefgehendes Verständnis zu entwickeln. Dabei soll ergründet werden inwiefern sich homo- und heteroepitaktisches Nanodrahtwachstum unterscheiden, d. h. auf welche Weise sich eine Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Nanodraht auswirkt.

Darüber hinaus ist eine kontrollierte und adäquate Dotierung sowie Zusammensetzung der Nanodrähte unabdinglich. Dies wiederum erfordert geeignete Untersuchungsmethoden und Wachstumsbedingungen. Die Dotierung betreffend soll ein neuer Ansatz zur elektrischen Charakterisierung erprobt werden. Dieser sieht die Verwendung eines Vierspitzen-Rastertunnelmikroskops, das zur elektrischen 4-Punkt-Messung verwendet wird, vor. Dies ermöglicht die zerstörungsfreie Messung des elektrischen Widerstands, aus der sich der Dotierstoffverlauf entlang des Drahtes über dessen gesamte Länge ermitteln lässt. Hinsichtlich der Materialzusammensetzung und den zugehörigen optischen Eigenschaften werden zwei Materialsysteme untersucht: GaAsP und GaPN. Besonderes Augenmerk wird auf GaPN gelegt, dessen epitaktisches Wachstum in Form von Nanodraht-Strukturen bis zu Beginn dieser Arbeit nur mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gelang. Diese Arbeit setzt sich zum Ziel vergleichbare Strukturen via MOVPE zu präparieren, wobei für die Quantifizierung geringer N-Konzentration in Nanodrähten neue Methoden entwickelt werden sollen.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Halbleiterkristalle

2.1.1 Kristallstruktur von Si und III-V-Halbleitern

Si und III-V-Verbindungshalbleiter kristallisieren für gewöhnlich in eng verwandte Strukturen: Si in die Diamantstruktur und nicht-nitridische III-V-Materialien in die Zinkblende-Struktur. Diese lassen sich jeweils als Kombination zweier kubisch-raumzentrierter Gitter darstellen, welche um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale versetzt sind. Bei der Diamant-Struktur sind beide Gitter mit derselben Art von Atomen (vgl. Abbildung 2.1(a)) besetzt und bei der Zinkblende-Struktur jeweils mit Gruppe-III- oder Gruppe-V-Atomen (vgl. Abbildung 2.1(b)). Diese große Ähnlichkeit erlaubt prinzipiell die Epitaxie von III-V-Strukturen sehr hoher Kristallinität auf Silizium-Substraten.

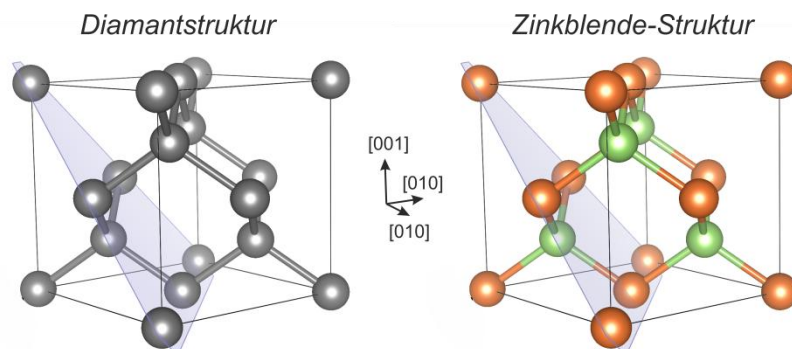


Abbildung 2.1: Einheitszellen der Diamant- (links) und der Zinkblende-Struktur (rechts). Die graue hinterlegte Fläche kennzeichnet die (111)-Ebene. Die Erstellung der Abbildung erfolgte mittels der Software VESTA [41].

In dieser Arbeit ist insbesondere die (111)-Oberfläche von großer Relevanz. Bei dieser handelt es sich um eine dichtest gepackte Ebene mit 3-zähliger Symmetrie. Im Falle von (reinem) Si besitzt diese pro Si-Atom drei Rückbindungen zu anderen Si-Atomen und eine ungesättigte Bindung (*engl* dangling bond) nach außen. Da III-V-Halbleiter polare Materialien sind, gibt es hier bei {111}-Oberflächen entsprechend zwei Polaritäten. Gruppe-III-polare Oberflächen werden als A-polar, d.h. {111}A, bezeichnet; Gruppe-V-polare Oberflächen als B-polar: {111}B. Abbildung 2.2 zeigt eine B-polare {111}-Oberfläche in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht entlang [1-10] (b). Aus der Seitenansicht geht hervor, dass die A-polare Richtung genau entgegengesetzt verläuft. Die stereographische Wulff-Projektion in Abbildung 2.2(c) zeigt weitere relevante Richtungen bzw. Ebenen und zeigt deren Orientierung zueinander. Hervorzuheben ist, dass es parallel zur [111]-Richtung eine Schar von sechs {112}- und sechs {110}-Ebenen gibt, welche 30° zueinander verdreht sind. Während alle {110}-Ebenen unpolar und äquivalent sind, lassen sich die polaren {112}-Ebenen in {112}A und {112}B unterteilen.

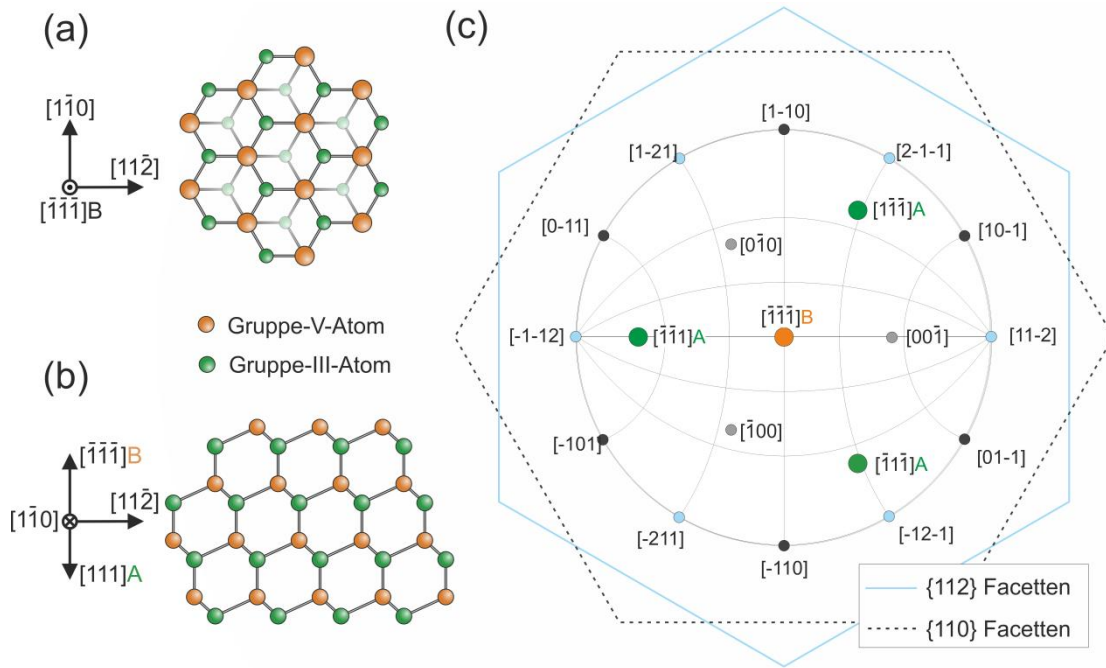


Abbildung 2.2: (a) Draufsicht und (b) Seitenansicht auf ein $(-1-1-1)B$ -orientiertes III-V-Gitter. (c) Stereographische Wulff-Projektion in die $[-1-1-1]B$ -Richtung. Die sechseckigen Umrandungen kennzeichnen die Scharen der $\{112\}$ - und der $\{110\}$ -Ebenen.

2.1.2 Ternäre III-V-Halbleiter

Ein immenser Vorteil von III-V-Halbleitern ist das weite Spektrum an Bandlücken und Gitterparametern, das sich durch Kombination der binären Basismaterialien realisieren lässt. Hierbei lässt sich die resultierende Bandlücke eines ternären Halbleiters der Zusammensetzung $A_{1-x}B_x$ über eine quadratische Gleichung errechnen [42]:

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1-x)E_g(A) + xE_g(B) - x(1-x)C \quad (2.1)$$

wobei der sogenannte Biegeparameter C die Abweichung von der rein linearen Interpolation zum Ausdruck bringt. Der Gitterparameter a lässt sich über die Vegard'sche Regel, einer linearen Interpolation zwischen den binären Ausgangskonstituenten errechnen [43]:

$$a(A_{1-x}B_x) = (1-x)a(A) + xa(B) \quad (2.2)$$

Mit Werten aus [23] und [42] ergibt sich unter Anwendung der Vegard'schen Regel [43] der in Abbildung 1.1(b) gezeigte Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Bandlücke für verschiedene Zusammensetzungen.

GaAsP

Wie aus Abbildung 1.1(b) hervorgeht deckt $GaAs_{1-x}P_x$ einen weiten Bereich an Bandlücken ab, jedoch mit der Einschränkung, dass direkte Bandlücken $x < 0.55$ erfordern [42]. Für eine maximale Effizienz einer GaAsP/Si-Tandem-Zelle [19] bedarf es für $E_g(GaAsP) = 1.72$ eV einen P-Anteil von $x \approx 0.25$.

GaPN und andere verdünnt-Stickstoff-haltige Materialien

Das Materialsystem $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ nimmt eine besondere Stellung innerhalb der III-V-Verbindungs-halbleiter ein. Bedingt durch den kleinen Atomradius von N, besteht eine große Mischungslücke zwischen den binären Bestandteilen GaP und GaN [44,45]. Je nach Herstellungsmethode und Wachstumsbedingungen, ist der Einbau von N typischerweise auf wenige Prozent beschränkt. Im Allgemeinen gilt: je weiter das Verfahren vom Gleichgewichtszustand entfernt arbeitet, desto mehr N kann in die Matrix eingebaut werden [45–48]. Dabei kann der Stickstoff auf Gruppe-V-Plätze (substitutionell) oder auf Zwischengitterplätze (interstitiell) eingebaut werden [49]. Beim interstitiellen Einbau kann weiter zwischen zufälligen und definierten Positionen unterschieden werden. Substitutioneller Einbau wird als entscheidend für die Entstehung der elektronischen Struktur erachtet [50–53], während interstitieller für nicht-strahlende Rekombination verantwortlich gemacht wird [49,54–56]. Im Folgenden wird zunächst auf die wesentlichen im Experiment beobachteten Eigenschaften eingegangen, über deren Interpretation weitestgehend Konsens herrscht. Danach werden die drei relevantesten theoretischen Modelle zur Beschreibung dieser Eigenschaften kurz dargestellt.

Neben einer Verringerung der Gitterkonstanten führt der Einbau von wenigen Prozent Stickstoff in GaP zu einer erheblichen Reduktion der Bandlücke [51,57]. Dies äußert sich in sehr hohen Werten für den Biegeparameter [52]. Darüber hinaus verändert sich die Art der Bandlücke von indirekt zu „direkt-artig“ ab Konzentrationen von ca. 0.5% [51,57,58]. Bei geringen N-Konzentrationen ($< 0.5\%$) werden (strahlende) Störstellenzustände unterhalb des Leitungsband-minimums (LBM) beobachtet [51,59]. Diese gehen auf Exzitonen zurück, die an einzelne N-Atome („isolierte“ N-Atome), N-Paare oder N-enhaltende Cluster gebunden sind [52,59,60]. Bei isolierten N-Atomen handelt es sich um N-Atome auf Gruppe-V-Plätzen, in deren näheren Umgebung sich keine weiteren N-Atome befinden. Der zugehörige Zustand liegt 33 meV unterhalb des LBMs und wird als A-Line bezeichnet [59,60]. Mit Stickstoffpaaren sind zwei Stickstoffatome gemeint, welche ebenso auf Gruppe-V-Plätzen befindlich sind. Diese verursachen Zustände bis ca. 150 meV unterhalb des LBMs [51,59].¹ N-Cluster lassen sich in zwei Hauptgruppen aufteilen [52]: Ga-zentrierte Cluster stellen Ga Atome dar, welche mit bis zu vier N-Atomen koordiniert sind; bei [110]-orientierten N-Ketten befinden sich substitutionelle N-Atome in Reihe (im Wechsel mit Ga-Atomen). All diesen Zuständen ist gemein, dass deren Lage unabhängig von der N-Konzentration ist [51,59,60]. Mit zunehmenden N-Gehalt jedoch werden diese in Lumineszenzmessungen weniger sichtbar und es kommt zur Bildung eines asymmetrischen Peaks mit steiler Flanke zu höheren Energien und „langem Schwanz“ hin zu niedrigeren [51,60,61]. Letzterer geht auf die vermehrte Ausbildung von energetisch tiefen Clusterzuständen zurück. Messungen der Photolumineszenz (PL) bei verschiedenen Temperaturen legen nahe, dass angeregte Elektronen zwischen den lokalisierten Zuständen durchtunneln können oder durch thermische Anregung (nichtstrahlend) auf niedrigere Paarzustände fallen können [62–66]. In Folge kommt es zu einer temperaturabhängigen Rotverschiebung der PL relativ zur Absorption, welche als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird. Des Weiteren wird beobachtet, dass die Lebensdauer zu tieferen Energieniveaus hin steigt [61,67]. Dass es sich tatsächlich um lokalisierte Zustände handelt, belegen u. a. orts aufgelöste PL-Messungen nahe dem Nullpunkt [68].

¹ Ursprünglich wurden die beobachteten Zuständen NN_i (je kleiner i desto tiefer der Zustand), ausschließlich N-Paaren zugeordnet [59], wobei mit zunehmendem Abstand der N-Atome die Zustände energetisch höher liegen. Dies gilt inzwischen als nur begrenzt richtig [52,401].

Während über die Ausbildung von Defektzuständen weitestgehend Konsens herrscht, wird das Zustandekommen der Verringerung der Bandlücke kontrovers diskutiert. Hierbei konkurrieren im Wesentlichen drei Modelle. Dem Band-Anti-Crossing (BAC) Modell von Shan et al. zufolge [50,57], welches die Bandlückenänderung quantitativ korrekt beschreibt, interagiert das Energieniveau lokalisierter N-Atome E_N mit dem Leitungsband des Wirtsgitters $E_C(k)$. Die Beschreibung erfolgt über ein Interaktionspotential. Es kommt zur Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Subbänder E_- und E_+ . Die Abwärtsverschiebung des unteren Subbandes E_- ist verantwortlich für die Erniedrigung der Bandlücke. Dem BAC-Modell nach gilt:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left(E_C(k) - E_N \pm \sqrt{(E_C(k) - E_N)^2 + 4xC_N^2} \right) \quad (2.3)$$

wobei C_N einen empirischen ermittelten Parameter darstellt. In Kritik stehen u. a. die Vernachlässigung von Paar- und Clusterzuständen. Diese werden hingegen im komplexeren Modell von Kent und Zunger [52,69] berücksichtigt: es beschreibt die Bildung einer Vielzahl an lokalisierten Defektzuständen mit energetisch fixierter Lage, welche untereinander sowie mit den Wirtszuständen wechselwirken. Dadurch kommt es auch hier zur Aufspaltung des Leitungsbandes und entsprechend einer Erniedrigung der Bandlücke. Trotz der hohen Übereinstimmung dieses Modells zu experimentellen Daten (hervorzuheben sind hier [51,60,70,71]), werden beide Modelle von Zhang et al. hinterfragt. Im Fokus der Kritik steht, dass sich in spektroskopischen Messungen keiner der spektralen Komponenten mit steigendem Stickstoffgehalt verschiebt [60,72]. Sie erklären die Rotverschiebung von Lumineszenz- und Absorptionsmessungen mit der Bildung eines Störstellenbandes, also dem Überlappen lokaler Störstellenzustände zu einem delokalisierten Leitungsband [72–75] anstelle einer Wechselwirkung zwischen Störstellen und dem Leitungsband des Wirts.

Neben strahlenden Zentren entstehen durch den Einbau von N verschiedene Punktdefekte, welche in einigen Fällen erwiesenermaßen für nicht-strahlende Rekombination und der damit einhergehenden Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer verantwortlich gemacht werden [76–79]. Hierzu gehören interstitielle N- und Ga-Atome, Ga-Leerstellen und -Substitutionsatome. Im Allgemeinen nimmt die Punktdefektdichte mit zunehmenden Stickstoffangebot und tieferen Prozesstemperaturen zu. Ebenso hat das Herstellungsverfahren einen signifikanten Einfluss: beispielsweise scheint Wasserstoff die Entstehung von Punktdefekten zu fördern, was besonders für MOVPE-gewachsenen Material kritisch ist [78,80,81]. Die genaue Entstehung von Defekten und deren Beteiligung an nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen ist jedoch nur zum Teil im Detail verstanden [46,49]. Insbesondere für GaPN ist die Datenlage (verglichen zu GaAsN) noch recht dünn. Geringe Ladungsträgerdiffusionslängen, welche auf N-induzierte strahlende sowie nichtstrahlende Defektzentren zurückgehen, stellen in vielen Anwendungen ein großes Problem dar [27,63,82].

2.2 Kristallwachstum und Gasphasenepitaxie

Epitaxie stellt das Wachstum eines Kristalles auf einem kristallinen Substrat dar, wobei wenigstens eine kristallographische Orientierung des aufwachsenden Kristalls einer Orientierung des Substrats entspricht. Im Falle der Gasphasenepitaxie (VPE, *engl.* Vapor Phase Epitaxy) liegen die Kristallbausteine zunächst in der Gasphase vor – meist chemisch gebunden in sogenannten Präkursoren – ehe sie miteinander Bindungen eingehen und einen Kristall formen. Bei der MOPVE, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, liegen die wachstumsrelevanten Elemente in Form metallorganischer Verbindungen vor. Das heißt das jeweilige (meist metallische)

Element ist umgeben von organischen Gruppen. Für die Abscheidung von III-V-Halbleitern ist sie das mit am weitesten verbreitete Verfahren. Sie erlaubt das Wachstum von monokristallinen Schichten mit verschiedensten Dicken und abrupten Grenzflächen zueinander sowie die Herstellung von Nano- und Mikrodrahtstrukturen. Gesamte monolithische Bauelemente sind somit möglich. Wegen ihrer hohen Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit wird sie zudem industriell eingesetzt.

Beim epitaktischen Wachstum sind Thermodynamik und Kinetik fundamental. Die Thermodynamik beschreibt die Triebkraft einzelner Prozesse, wobei stets der Zustand mit der niedrigsten Gibbs-Energie G (thermodynamisches Gleichgewicht) angestrebt ist. Die Änderung der Gibbs-Energie bezogen auf die Änderung der Teilchenzahl n , welche einem System hinzugefügt wird, ist definiert als das chemische Potential $\mu = \left(\frac{\delta G}{\delta n}\right)$. Die Rate mit derer Prozesse stattfinden wird über die Kinetik beschrieben. Häufig wird das thermodynamische Gleichgewicht niemals erreicht, weil die jeweiligen Prozesse zu langsam stattfinden. Solche Prozesse bezeichnet man als kinetisch gehemmt.

Die Triebkraft für einen Phasenübergang lässt sich ausdrücken über die sogenannte Übersättigung $\Delta\mu$, welche definiert ist als die Differenz des chemischen Potentials zweier Phasen [83].² Bei der Kristallisation aus der Gasphase beträgt

$$\Delta\mu_{VS} = \mu_V - \mu_S \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet μ_V das chemische Potential in der Gasphase und μ_S im Kristall. Bei $\Delta\mu = 0$ ist das System im Gleichgewicht, bei $\Delta\mu > 0$ ist ein Kristall geneigt zu wachsen, bei $\Delta\mu < 0$ zu verdampfen. Mit der Näherung für ein ideales Gas gilt:

$$\Delta\mu_{VS} = k_B T \ln(p/p_0) \quad (2.5)$$

Dabei stellt p den Partialdruck der Komponente in der Gasphase dar, p_0 den Partialdruck der Komponente im Kristall bei der jeweiligen Temperatur T [83], und k_B die Boltzmann-Konstante. Jedoch bezieht sich dieser Ausdruck auf Systeme mit nur einer Komponente. Für Systeme wie III-V-Materialien verhält es sich komplexer [84].

Im Folgenden wird die Kinetik bei der MOPVE von Schichten in ihren Grundzügen erläutert. Eine detaillierte Beschreibung ist im Standardwerk von G. Stringfellow zu finden [85]. Über ein Trägergas (meist H_2 oder N_2) gelangen die Präkursormoleküle in die Nähe des Substrats (Abbildung 2.3(a)). Je nach Wachstumsbedingung zerfallen diese mehr oder weniger vollständig (i) und adsorbieren an die Oberfläche (ii). Über Oberflächendiffusion (iii) gelangen die adsorbierten Spezies zu energetisch günstigen Position wie Stufenkanten (iv) oder agglomerieren zu Inseln (v) und tragen somit zum Wachstum einer (epitaktischen) Schicht bei. Daneben kommt es zur Desorption von Spezies (vi) ehe diese eine energetisch günstigen Ort erreichen. Bei niedrigen Temperaturen wird der Einbau der Wachstumsspezies über die Zerlegung deren Präkursors bestimmt. Dies äußert sich in einer Arrhenius-Auftragung der Wachstumsrate in einem linearen Anstieg hin zu höheren Temperaturen (Abbildung 2.3(b)). Bei moderaten Temperaturen wird das Wachstum durch den Transport, d. h. der Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies, begrenzt. Dabei ist jedoch die Temperaturabhängigkeit – zumindest beim Wachstum von Schichten – sehr gering. Aus diesem Grund wird Schichtepitaxie

² In manchen Arbeiten ist der Begriff Übersättigung hingegen für den Quotienten zweier Konzentrationen oder Partialdrücke reserviert (z. B. p/p_0 in Formel (2.5))

typischerweise in diesem Bereich durchgeführt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur tritt vermehrt Desorption auf, was zu einer starken Abnahme der Wachstumsrate führt. Die technische Umsetzung der MOVPE in dieser Arbeit wird in Kapitel 2.4 beschrieben.

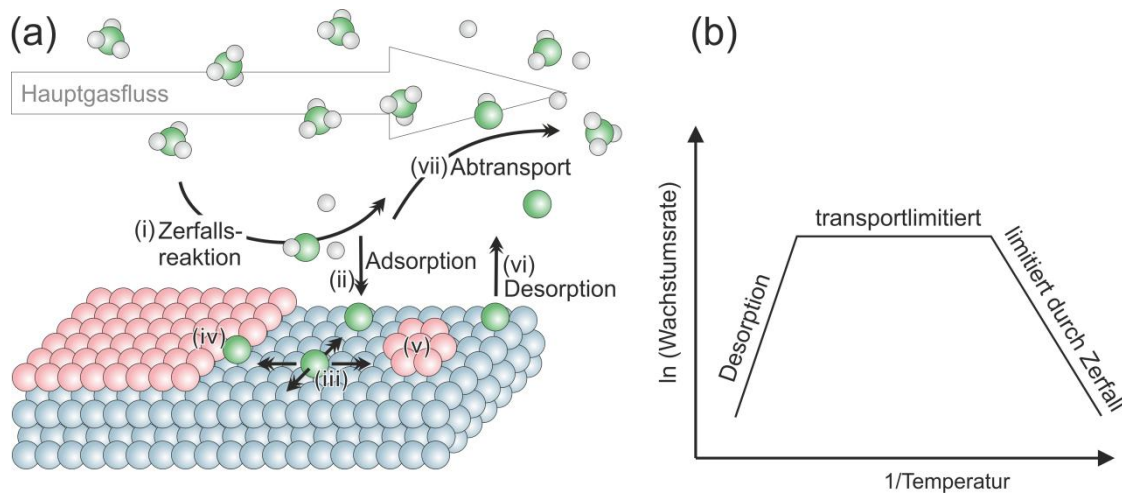


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung der wesentlichen Prozesse während der MOVPE. (b) Limitierung der Wachstumsrate in verschiedenen Temperaturbereichen. Schemata gemäß Refs. [85,86].

2.3 Partikelunterstütztes Nanodrahtwachstum

Das epitaktische Wachstum von III-V-Nanodrahtkristallen lässt sich mit einer Vielzahl verschiedener Methoden realisieren. Zum einen ist es nicht nur über MOVPE sondern u. a. auch über die Molekularstrahlepitaxie (MBE), über deren verwandte Methoden (z. B. CBE, *engl.* Chemical Beam Epitaxy) und über die Gasphasentransportepitaxie möglich. Zum anderen gibt es unterschiedliche Wachstumsmechanismen. Das gängigste Verfahren stellt das partikelunterstützte Wachstum dar, bei welchem ein (meist metallischer) Partikel zu uniaxialem Wachstum führt. Dieses wurde erstmals 1964 von Wagner und Ellis beschrieben [87]. Sie erkannten, dass der Partikel in ihrem Fall flüssig war und führten die Bezeichnung VLS-Wachstum ein. Dabei steht V für die Gasphase (*engl.* Vapor), L für den flüssigen (Fremd)partikel (*engl.* Liquid, häufig auch Kollektor genannt) und S für den festen Nanodraht (*engl.* Solid). Ist der Partikel hingegen fest, spricht man heute vom VSS-Mechanismus (*engl.* Vapor-Solid-Solid). Für den Fall, dass der Partikel das Gruppe-III-Element des zu wachsenden III-V-Nanodrahtes darstellt, ist außerdem vom selbstkatalytischen Wachstum die Rede. Daneben gibt es auch partikelfreies Nanodrahtwachstum, welches auf der Anisotropie von Grenzflächenenergien beruht.

Da in dieser Arbeit ausschließlich das Au-katalysierte VLS-Wachstum zum Einsatz kommt, wird das partikelunterstützte Wachstum am Beispiel von diesem erläutert. Abbildung 2.4 zeigt dieses in seinen Grundzügen. Zunächst liegt der Au-Partikel als Kristall vor – aufgebracht beispielsweise aus einer kolloidalen Lösung – und befindet sich auf dem III-V-Wachstumssubstrat (Phase 1). Durch Ausheizen kommt es zur Desorption des Oxids und anderer Kontaminationen sowie zur Diffusion von Gruppe-III-Atomen aus dem Substrat in den Au-Partikel (Phase 2). Diese Anreicherung bewirkt eine massive Senkung des Schmelzpunktes, so dass der Au-Partikel (genau genommen: Au-III-Partikel) nun flüssig vorliegt. Mit Zugabe der Gruppe-III- und Gruppe-V-Präkursoren kommt es zu einer weiteren Anreicherung des Au-Partikels mit den Wachstums-

komponenten bis dieser schließlich übersättigt und sich Material unterhalb des Au-Partikels ausscheidet (Phase 3). In Folge bewegt sich der Au-Partikel nach oben und es wächst ein Nanodraht. An Hand dieses einfachen Bildes ist bereits ersichtlich, dass die Position und die Größe des Au-Partikels sowohl den Ort als auch den Durchmesser des Nanodrahtes bestimmen.

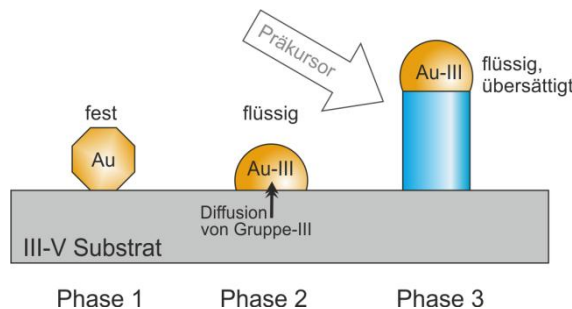


Abbildung 2.4: Prinzipskizze des VLS-Wachstums von III-V-Nanodrähten mit Au-Partikel als Kollektor. In Analogie zu Ref. [87].

2.3.1 Massentransport und Diffusionslänge

Beim partikelunterstützten Wachstum ist eine Vielzahl unterschiedlicher Massentransporte beteiligt (vgl. Abbildung 2.5). Im Falle der VPE gelangen die Ausgangsmaterialien über Konvektion und Gasphasendiffusion zur Probe. Dort können sie direkt auf den Partikel treffen (i), oder aber adsorbieren am Substrat (ii) oder an den Seitenwänden des Nanodrahts (iii). Anschließend diffundieren diese Spezies entlang des Konzentrationsgradienten in Richtung des Kollektors. Dabei können nur solche Moleküle/Atome zum (axialen) Wachstum beitragen, die innerhalb ihrer jeweiligen Diffusionslänge vom Partikel entfernt sind (wie in der Skizze mit der dunkelgrauen Fläche angedeutet). Kondensieren diese Spezies in die feste Phase bevor sie den Kollektor erreicht haben, so entspricht dies dem konventionellen Schichtwachstum. Dieses wird in diesem Kontext als VS-Wachstum (*engl.* Vapor-Solid) bezeichnet und führt zum Wachstum einer Hülle, deren Dicke zur Spitze hin abnimmt. Auf diese Weise können Nanodrähte entstehen, welche spitz zulaufen. Dieser Effekt wird als Tapering bezeichnet (*engl.* für Verjüngung) und ist im Allgemeinen unerwünscht.

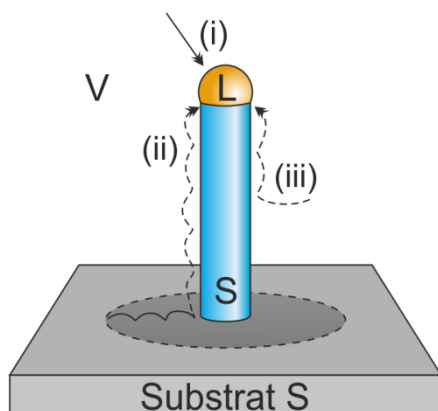


Abbildung 2.5: Massentransport beim VLS-Wachstum von Nanodrähten. V bezeichnet die Gasphase, L den flüssigen Partikel (auch Kollektor genannt), W den Nanodraht und S das Substrat. Die weitere Beschreibung ist dem Text zu entnehmen.

Da der Beitrag zum partikelunterstützten Wachstum über die Wege (ii) und (iii) sehr groß ist, ist es wichtig den Aspekt der Diffusionslänge und deren Konsequenzen näher zu behandeln. Die Diffusionslänge Λ_s bezeichnet die Distanz, welche eine Spezies im Mittel zurücklegt ehe sie desorbiert oder eingebaut wird [83]. In diesem Zusammenhang soll das Masse-Transport Modell von Johansson et al. [88] in seinen Grundzügen beschrieben werden. Darin tragen die oben

beschriebenen Materialflüsse unterschiedlich zur axialen Wachstumsrate dL/dt bei, wie hier in reduzierter Form dargestellt ist:

$$\frac{dL}{dt} = F_i + F_{ii} (\Lambda_s, \Lambda_w, L, r) + F_{iii} (\Lambda_w, L, r) \quad (2.6)$$

Während der erste Beitrag F_i konstant ist, hängen der zweite und dritte Teil unterschiedlich von der Länge L und den Diffusionslängen Λ ab. Der Beitrag über das Substrat (F_{ii}) ist zu Beginn ($L = 0$) maximal und ist umso größer, je größer die Diffusionslänge entlang des Substrates Λ_s ist. Sobald L die Diffusionslänge entlang dem Draht Λ_w wesentlich übersteigt ($L \gg \Lambda_w$), erreicht keine der vom Substrat antransportierten Spezies mehr die Wachstumsfront, so dass $F_{ii} = 0$. Der dritte Beitrag F_{iii} steigt zu Beginn und nimmt für $L \gg \Lambda_w$ einen konstanten Wert an. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (2.6) zu

$$\frac{dL}{dt} = 2R \left(1 + \frac{\Lambda_w}{r_w} \right) \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet R die Rate für den Antransport an Spezies über die Gasphase und r_w den Nanodrahtradius. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass die Wachstumsrate beim Massentransport-limitierten Wachstum invers zum Nanodrahtradius ist (siehe auch [89,90]) und für $L \gg \Lambda_w$ einen konstanten Wert annimmt (siehe zum Beispiel [91]).

Grundsätzlich ist die Datenlage für Werte von Λ sehr gering [88] und zum Großteil auf MBE bezogen. Erschwerend kommt hinzu, dass Λ empfindlich von der Temperatur, dem Umgebungsdruck sowie der Beschaffenheit und Orientierung der Oberfläche abhängt [83,92,93]. Auch sind Diffusionslängen von MBE auf MOVPE (und umgekehrt) kaum übertragbar. Dies begründet sich zum einen in der Form der Wachstumsspezies: so unterscheiden sich die Diffusionseigenschaften von Präkursormolekülen, deren Fragmenten und von Adatomen erheblich. Zum anderen ist die Beschaffenheit der Oberflächen in den beiden Systemen verschieden: so sind beispielsweise Oberflächen in MOVPE-Umgebung häufig mit Wasserstoff passiviert [94]. Aus diesen Gründen werden Werte berichtet, welche von wenigen Hundert Nanometern bis mehrere Mikrometer reichen [88,92,93,95–99].

Dass ein großer Teil an Material über das Substrat (F_{ii}) gesammelt wird, hat zur Folge, dass Nanodrähte um Material „konkurrieren“, was sich in kürzeren Nanodrahtlängen bei hohen Nanodrahtdichten (d. h. geringen Nanodraht-Abständen) äußert [93,100]. Allerdings gibt es einen weiteren Effekt, der dieser Konkurrenz-Erscheinung entgegen wirkt – das sogenannte synergetische Wachstum [100]. Dieses beruht auf der Erscheinung, dass unvollständig zerlegte Präkursormoleküle von einem zum anderen Nanodraht über die Gasphase gelangen können, und dort das Wachstum unterstützen. In Folge gibt es einen (mittelgroßen) Nanodrahtabstand für welchen die Wachstumsrate maximal ist. In Ref. [100] beläuft sich dieser (für Durchmesser von 25 – 150 nm) auf rund 700 nm. Daneben gibt es noch weitere Effekte, welche nicht in Gleichung (2.7) berücksichtigt sind und den Zusammenhang zwischen Länge und Radius zusätzlich beeinflussen und so auch zu einer Längenzunahme mit Nanodrahtdurchmesser führen können [95,100,101].

2.3.2 Ortsabhängige Nukleation

In den letzten Jahren gab es immense Fortschritte beim Verständnis des partikelunterstützten Nanodrahtwachstums. Eine Vielzahl an Erscheinungen sowie das uniaxiale Wachstum selbst können dabei mittels der klassischen Nukleationstheorie verstanden und beschrieben werden [84,102]. Darunter fallen beispielsweise das gleichzeitige Auftreten der Zinkblende- und der Wurtzitstruktur (Polytypismus) [102–105] sowie die Ausprägung unterschiedlicher Nanodraht-facetten [106–108]. Zentral hierbei sind die ortsabhängige Nukleation von 2D-Keimen und das Konzept des „birth and spread“-Wachstums, welches eine spezielle Form des Lage-für-Lage-Wachstums beschreibt.

Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt, beruht das Wachstum eines Kristalls auf der Kondensation der Wachstumsspezies in die feste, kristalline Phase, wobei die Differenz des chemischen Potentials der Ausgangsphase und das der kristallinen Phase die Triebkraft darstellt. Bei der Beteiligung eines flüssigen Kollektors, wird das axiale Wachstum eines Nanodrahts von der chemischen Potentialdifferenz μ_{LS} zwischen der flüssigen Phase μ_L und der kristallinen Phase μ_S getrieben. Analog zu den Gleichungen (2.4) und (2.5) lässt sich für die Übersättigung der Flüssigphase schreiben:

$$\Delta\mu_{LS} = \mu_L - \mu_S = kT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (2.8)$$

Dabei ist c die Konzentration der Wachstumskomponente im flüssigen Kollektor und c_0 deren Gleichgewichtskonzentration. Während des Nanodrahtwachstums gilt $\mu_V > \mu_L > \mu_S$ und $\mu_{VS} > \mu_{LS}$, denn andernfalls würde es nicht zur Übersättigung im Kollektor und zur Ausscheidung von Material aus diesem kommen.

Bei alleiniger Betrachtung der Übersättigung würde man wegen $\mu_{VS} > \mu_{LS}$ erwarten, dass das Wachstum einer Schicht gegenüber dem eines Nanodrahts bevorzugt ist. Weshalb es dennoch unter gewissen Bedingungen zu Nanodrahtwachstum kommt, während kein oder nur kaum Schichtwachstum beobachtet wird, liefert die Betrachtung der Keimbildungsraten J_i bzw. -wahrscheinlichkeiten p_i für 2D-Nuklei an unterschiedlichen Orten i . Diese lassen sich über Boltzmann-Faktoren ausdrücken:

$$J_i \propto p_i \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right) \quad (2.9)$$

wobei ΔG_i^* die Änderung der Gibbs-Energie bei der kritischen Keimgröße r^* bezeichnet, welche die Barriere für stabile Nuklei darstellt. Folglich ist die Nukleationsrate bzw. -wahrscheinlichkeit eines Keims besonders hoch, wenn ΔG_i^* einen kleinen Wert annimmt. Abbildung 2.6 illustriert einen Nanodraht mit allen relevanten Nukleuspositionen. Ebenso sind die chemischen Potentiale der drei beteiligten Phasen vermerkt. Keime an der Position A1 und A2 rufen konventionelles Schichtwachstum auf dem Substrat bzw. auf den Seitenwänden des Nanodrahtes hervor. Keime an den Positionen B und C, hingegen, führen zu axialem Nanodrahtwachstum via VLS-Mechanismus. Keim C nimmt eine besondere Stellung ein, da er sich an der sogenannten Dreiphasengrenze befindet (in Pink hervorgehoben).

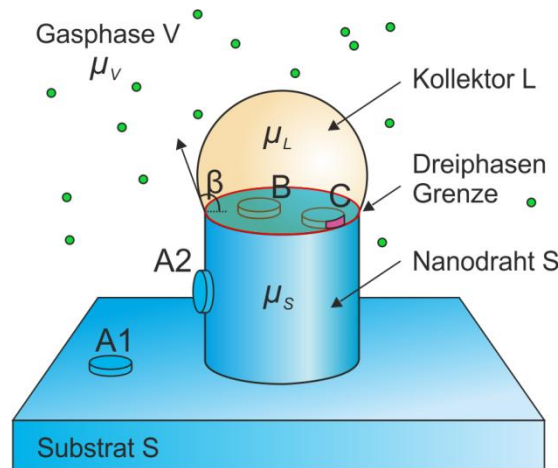


Abbildung 2.6: Relevante Nukleuspositionen beim VLS-Wachstum von Nanodrähten. Es sind drei Phasen beteiligt: Die Gasphase V, der flüssige Kollektor L und die kristalline Phase S in Form des Nanodrahts und des Substrats. Die Keime A befinden sich auf dem Substrat bzw. Nanodraht, Keim B und C befinden sich an der Nanodraht-Wachstumsfront und sind umgeben von der Kollektorphase. C unterscheidet sich von B darin, dass ein Teil seiner lateralen Fläche in Kontakt mit der Gasphase ist (pink hervorgehoben). Er befindet sich damit an der Dreiphasengrenze.

Für die Ermittlung von ΔG_i^* der jeweiligen Positionen gilt es ΔG in Abhängigkeit von der Keimgröße zu bestimmen. Grundsätzlich lässt sich ΔG in der Form $\Delta G_i = -N\Delta\mu + \Delta I_i$ ausdrücken. Dabei beschreibt der erste Term, also das Produkt aus der Teilchenzahl N und der Übersättigung $\Delta\mu$, die Energie, die durch die Kristallisation frei wird, und der zweite Term ΔI_i die zusätzliche Grenzflächenenergie, die durch den Nukleus entsteht. In der Annahme, dass alle Nuklei dieselbe Kristallstruktur und Zusammensetzung wie das Substrat und der Nanodraht besitzen, entspricht die obere Nukleusfacette exakt der zuvor noch vorhandenen Grenzfläche. In diesem Fall sind die Seitenfacetten des Nukleus die einzigen neuen Grenzflächen. Mit den spezifischen Grenzflächenenergien γ_{VS} für die Seitenfacetten, welche in Kontakt mit der Gasphase sind, und γ_{LS} für jene welche vom flüssigen Kollektor umgeben sind, lässt sich für 2D-Nuklei der Höhe h und mit Umfang P schreiben:

$$\Delta G_{A1} = -N\Delta\mu_{VS} + Ph\gamma_{VS} \quad (2.10)$$

$$\Delta G_B = -N\Delta\mu_{LS} + Ph\gamma_{LS} \quad (2.11)$$

$$\Delta G_C = -N\Delta\mu_{LS} + (1 - \alpha)Ph\gamma_{LS} + \alpha Ph\gamma_{VS} - \alpha Ph\gamma_{LV} \sin \beta \quad (2.12)$$

In Gleichung (2.12) bezeichnet α den Teil des Nukleus, welcher in Kontakt mit der Gasphase ist, und β den Kontaktwinkel des Kollektors. Hier beschreibt der vierte Term, dass ein Teil der LV-Grenzfläche durch den Nukleus eliminiert wird, was zu einer Energiereduktion führt. Wegen der andersartigen Orientierung von Keimen an Position A2, werden diese wegen der geringeren Vergleichbarkeit nicht weiter explizit betrachtet.

Um die verschiedenen Nuklei direkt miteinander vergleichen zu können, ist es erforderlich konkrete Werte einzusetzen. Dies soll am Beispiel von Au-katalysierten GaAs-Nanodrähten erfolgen. Bei GaAs – wie Messungen und Rechnungen zeigen – beträgt γ_{VS} je nach Facette zwischen 7.9–13.7 eV/nm² [109], wobei durch Rekonstruktion der Oberfläche noch niedrigere Werte möglich sind [110]. Bei reinem Gold ist $\gamma_{LV} = 7.1$ eV/nm², bei reinem Gallium beträgt es 4.5 eV/nm² [111]. Da Ga, wie auch Al und In, eine hohe Löslichkeit in Au besitzen, während As

(und auch P, jedoch nicht Sb) eine nur sehr geringe Löslichkeit in Au aufweist (man geht von 1–3% aus [84,112]), wird γ_{LV} der (fast) binären Legierung irgendwo dazwischen liegen, abhängig von der Au-Ga-Zusammensetzung. γ_{LS} ist ebenso von der Au-Ga-Zusammensetzung abhängig und beträgt 0.77 eV/nm² für reines Ga, und 6.23 eV/nm² für Au_{0.8}Ga_{0.2} [102,113]. In einigen Fällen ist γ_{LS} jedoch unbekannt. Dann lässt sich γ_{LS} über die Young-Gleichung und dem Kontaktwinkel β abschätzen [114–116]:

$$\gamma_{LS} = -\gamma_{LV} \cos \beta \quad (2.13)$$

Da für stabiles Nanodrahtwachstum der Kontaktwinkel β größer als 90° sein muss, gilt stets $\gamma_{LS} < \gamma_{LV}$ [117]. Typischerweise werden Kontaktwinkel zwischen 100° bis 130° beobachtet.

In der Annahme, dass der Kollektor nahe dem Gleichgewicht mit der Gasphase ist ($\Delta\mu_{VS} \approx \Delta\mu_{LS}$) und $\Delta\mu_{LS} = 300$ meV pro III-V-Paar beträgt, was eine sinnige Annahme für GaAs-Nanodrähte darstellt [112], lassen sich nun die Keimpositionen miteinander vergleichen. Ferner werden für Abbildung 2.7 kreisförmige Nuklei angenommen, Grenzflächenenergien für AuGa_{0.2} über lineare Interpolation berechnet, und davon ausgegangen, dass 20% der lateralen Grenzflächen eines Keims mit der Gasphase in Kontakt steht (d. h. $\alpha = 0.2$).

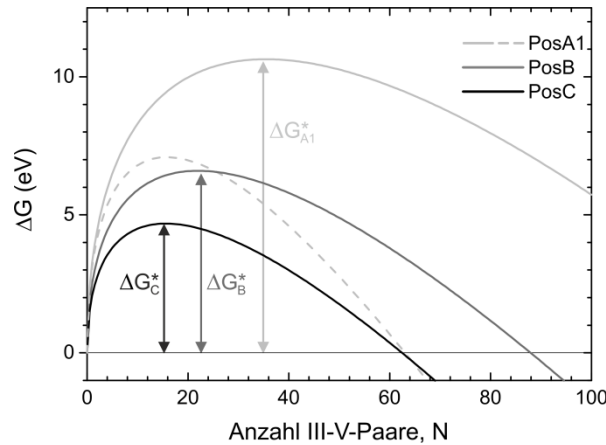


Abbildung 2.7: Gibbs-Energie von kreisförmigen 2D-Nuklei an verschiedenen Positionen in Abhängigkeit ihrer Größe beim Wachstum von GaAs. Mit einer binären Zusammensetzung des Kollektors von AuGa_{0.2} und linearer Interpolation, ergeben sich $\gamma_{LV} = 6.58$ und $\gamma_{LS} = 6.23$. Für γ_{VS} ist 7.9 eV/nm² verwendet und ein Kontaktwinkel β von 130°. Für durchgezogene Linien beträgt die Übersättigung 300 meV, für gestrichelte 450 meV. ΔG_i^* stellt die Barriere für eine Keimbildung an der Position i dar.

Zunächst sollen Keim A und Keim B miteinander verglichen werden. Diese unterscheiden sich lediglich in der umgebenden Phase und deren Grenzflächenenergie. Da $\gamma_{LS} < \gamma_{VS}$, ist ΔG^* für Keim B deutlich geringer, so dass die Keimbildungsrate auf dem Substrat (A) für $\Delta\mu_{VS} \approx \Delta\mu_{LS}$ deutlich geringer ausfällt. Dies trifft auch auf die realistischere Annahme von $\Delta\mu_{VS} = 450$ meV $> \Delta\mu_{LS}$ zu, jedoch nicht, wenn der Unterschied noch größer wird. Letzteres kann beispielsweise durch eine Erhöhung der Temperatur hervorgerufen werden, wodurch u. a. die Zerlegungseffizienz von Präkursoren und damit die Übersättigung der Gasphase erhöht wird. Im Vergleich zu Position B, weist ein Keim an der Dreiphasengrenze (Position C) noch geringere Werte für ΔG^* auf. Der Grund hierfür ist, dass ein Teil der LV-Grenzfläche vom Nukleus C eliminiert wird (was nur in den wenigsten Fällen durch $\gamma_{LS} < \gamma_{VS}$ kompensiert wird) [102]. Daneben kann es zu einer lokal verstärkten Übersättigung an der Dreiphasengrenze kommen, welche zum einen durch die Nähe mit der Gasphase [118] und zum anderen durch eine effizientere Präkursor-

zerlegung [119–122] zustande kommen kann, was zusätzlich Keime an der Dreiphasengrenze begünstigt und damit auch die Annahme $\Delta\mu_{VS} \approx \Delta\mu_{LS}$ für die Betrachtung von Position C rechtfertigt.

Sobald ein stabiler Nukleus entstanden ist, kommt es (unabhängig von der Keimposition) zum raschen Wachstum einer Schicht, da sich Wachstumsspezies ohne Überwinden einer nennenswerten Energiebarriere anlagern können (*engl.* „step flow growth“). Da durch das Wachstum einer Schicht an der Kollektor/Nanodraht-Grenzfläche, die Übersättigung sich im Kollektor kurzzeitig beträchtlich reduziert, erhöht sich zeitgleich die Keimbildungsbarriere für B und C, so dass eine gleich im Anschluss stattfindende Keimbildung sehr unwahrscheinlich ist [123]. Demzufolge ist am Wachstum einer Nanodrahtlage im Regelfall nur ein Keim beteiligt. Man bezeichnet dies als mononuklearen Wachstumsmodus (*engl.* „birth and spread“). Für den Fall, dass mit sehr großen Übersättigungen gearbeitet wird, kann es jedoch auch zu polynuklearem Wachstum kommen, was u. a. Konsequenzen für die Kristallstruktur hat [124], und im nächsten Kapitel erläutert wird.

2.3.3 Kristallstruktur, Morphologie und Oberflächen von Nanodrähten

Die hohe Präferenz von Nukleation an der Dreiphasengrenze hat weitreichende Konsequenzen sowohl für die sich bildende Kristallstruktur als auch für die Morphologie von Nanodrähten. Eine Besonderheit von freistehenden Halbleiter-Nanodrähten ist, dass sie sowohl die Zinkblende-(ZB) als auch die Wurtzitstruktur (WZ) annehmen können, obwohl sie damit in vielen Fällen eine für Atmosphärendruck metastabile Phase eingehen [125]. Dieser Sachverhalt ist eng verknüpft mit ihrer bevorzugten Wachstumsrichtung, der $[111]_B$ - (für ZB) bzw. $[0001]$ -Richtung (für WZ), sowie der Ausbildung von Stapelfehlern (SF). Abbildung 2.8 zeigt Atommodelle der ZB- und der WZ-Struktur.

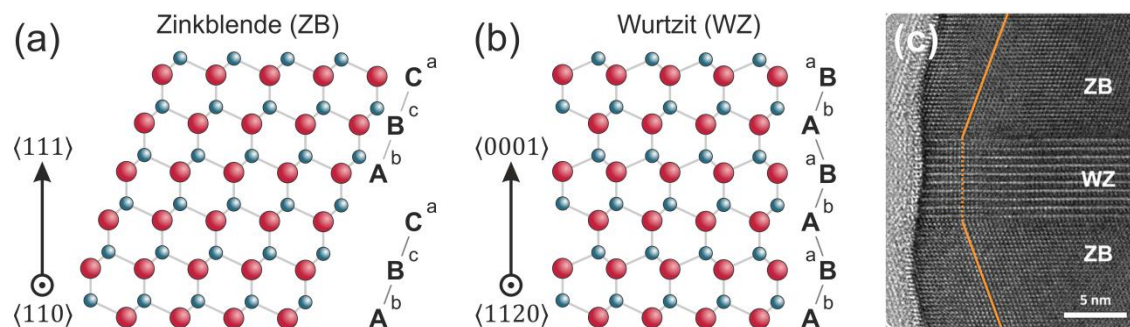


Abbildung 2.8: Atommodell der Zinkblende- (a) und der Wurtzitstruktur (b), welche als sich über ein Abfolge dichtest gepackter Ebenen in die $[111]$ - bzw. $[0001]$ - Richtung beschreiben lassen. (c) zeigt TEM von einem Nanodraht mit ZB und WZ. Das obere ZB-Segment ist gegenüber dem unteren um 180° verdreht, was einen Rotationszwilling darstellt. Aufnahme ist aus Ref. [104] entnommen.

Der Unterschied der beiden Strukturen liegt in der Abfolge dichtest gepackter Doppellagen. Die ZB-Struktur folgt einer ABCABC-Abfolge, wohingegen WZ eine ABABAB-Abfolge vorweist. Sogesehen, kann die WZ-Struktur auch als ZB-Struktur mit hochfrequenten, periodischen SF angesehen werden, wo jede zweite Lage einen SF darstellt. Ebenso lassen sich Rotationszwillinge, welche einen weit verbreiteten Kristalldefekt in der ZB-Struktur darstellen, über Einbringung einzelner SF erklären. Diese kehren die Abfolge von ABC zu CBA um, wie beispielsweise durch eine fehlerhafte C-Doppellage: ABCACBA. In Folge ist das Kristallgitter um

60° bzw. 180° längs der [111]-Wachstumsrichtung verdreht (vgl. den polymorphen Nanodraht in Abbildung 2.8(c)). Bei Betrachtung von Volumenmaterial ist die Einnahme der ZB-Struktur für nicht-nitridische III-V-Halbleiter energetisch günstiger. Dies liegt daran, dass die kohäsive Energie, also die Energie die während der Kristallisation frei wird, bei der ZB-Struktur betragsmäßig größer ist als für die WZ-Struktur [126]. Wie groß diese Differenz ausfällt, ist ein entscheidendes Kriterium dafür, welche Kristallstruktur Nanodrähte annehmen.

Von ebenso zentraler Bedeutung für das gleichzeitige Auftreten von ZB und WZ ist die spezifische Grenzflächenenergie verschiedener Kristalloberflächen. Diese ist auch entscheidend für die Ausprägung verschiedener Nanodrahtfacetten und folglich der Nanodrahtmorphologie. Im Allgemeinen gilt [109,127]:

$$\gamma_{111}^{ZB} < \gamma_{1100}^{WZ} < \gamma_{1120}^{WZ} < \gamma_{110}^{ZB} < \gamma_{112}^{ZB} \quad (2.14)$$

Es wichtig zu erwähnen, dass andere Berechnungsmethoden teils zu abweichenden Ergebnissen kommen, und dass die genauen Werte auch von den Wachstumsbedingungen und der Polarität abhängen. Beispielsweise ist in den Berechnungen der Refs. [109,127] die Polarität (von {111}- und {112}-Facetten) sowie der Einfluss des III/V-Verhältnisses nicht berücksichtigt.

Zunächst sollen typische Nanodrahtmorphologien vorgestellt werden, welche in Abbildung 2.9 zu sehen sind. In der Regel besitzen Nanodrähte unmittelbar nach dem VLS-Wachstum – also bevor Umordnungsprozesse und VS-Wachstum an den Seitenfacetten stattfinden, einen nahezu zirkularen Querschnitt [108] (a).

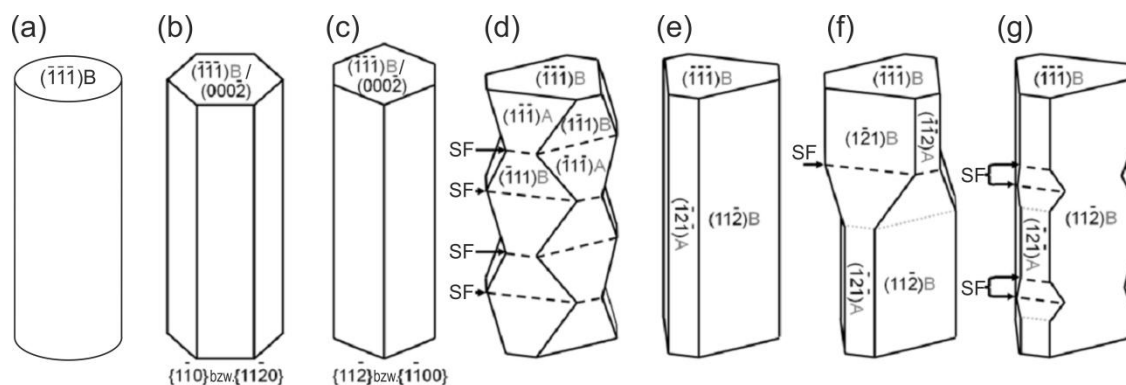


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung typischer Nanodrahtmorphologien. Polare Facetten sind mit „A“ für Gruppe-III-reich oder „B“ für Gruppe-V-reich gekennzeichnet. (a) Zirkularer Querschnitt mit einem hohen Anteil an hochindizierten Facetten. (b) Hexagonaler Querschnitt mit sechs {110}- bzw. {1120}-Seitenfacetten. (c) Hexagonaler Querschnitt mit sechs {112}- bzw. {1100}-Seitenfacetten. (d) Oktaedrische Segmente mit {111}A- und {111}B-Facetten. Die gestrichelten Linien mit Pfeilen zeigen Zwillingsebenen, verursacht durch einzelne Stapelfehler (SF), an. (e) Nahezu triangularer Querschnitt mit drei dominierenden {112}B-Facetten und drei schmäleren {112}A-Facetten. (f) und (g) zeigen mögliche Auswirkungen einzelner (f) bzw. gepaarter Zwillinge (g). Modifiziert nach Ref. [128].

Nach der Umordnung von Atomen zu energetisch günstigeren Positionen, besitzen Nanodrähte hingegen typischerweise einen hexagonalen Querschnitt (vgl. (b) und (c)) oder – im Falle von ZB – auch einen dreizähligen Querschnitt (vgl. (e–g)). Während (bei ZB) alle sechs {110}-Facetten äquivalent sind, lassen sich {112}-Facetten in A- und B-polare Facetten untergliedern. Diese besitzen unterschiedlich große Oberflächenenergien, welche wesentlich vom V/III-Verhältnis

abhängen (siehe bspw. Supporting Information in Ref. [108]). Darüber hinaus kann es auch zur Ausbildung von Facetten kommen, die nicht parallel zur Wachstumsrichtung liegen, wie beispielsweise {111}-Facetten in (d), (f) und (g). {111}-Facetten sind energetisch sehr günstig, jedoch kann ein Nanodraht nur dann ausschließlich mit {111}-Facetten terminiert sein, wenn es durch einzelne Stapelfehler zur Zwillingsbildung kam (vgl. (d)) [106,129]. Algra et al. beschreiben in ihrem kinetischen Modell wie es zu solchen in Abbildung 2.9(d) gezeigten Twinning-Superlattices kommen kann [129]. Zentral hierbei ist die zunehmende Verzerrung des Kollektors, wenn der Nanodrahtquerschnitt triangularer wird, so dass ab einem bestimmten Zeitpunkt eine Zwillingsbildung energetisch günstiger wird als eine weitere Verzerrung des Kollektors.

Nun soll der Polytypismus etwas näher behandelt werden. Aus Gleichung (2.14) geht hervor, dass die Oberflächenenergien von Facetten, die parallel zur Nanodrahtlängsachse verlaufen, für die WZ-Struktur stets niedriger sind als für die ZB-Struktur. Dies hat bei gesamtenergetischer Betrachtung zur Folge, dass bei Unterschreiten eines kritischen Durchmessers die WZ-Struktur energetisch günstiger wird, da dann der Unterschied in der kohäsiven Energie (zwischen ZB und WZ) durch die geringeren Oberflächenenergien überkompensiert wird [127,130]. Allerdings beträgt dieser kritische Durchmesser für Arsenide, Phosphide und Antimonide stets weniger als 20 nm, weshalb sich der allgegenwärtige Polytypismus solcher III-V-Nanodrähte nicht aus gesamtenergetischer Sicht erklären lässt. Vielmehr sind dafür kinetische Modelle erforderlich.

Die meisten dieser kinetischen Modelle basieren auf der Idee, dass die Grenzflächenenergien eines Nukleus darüber bestimmen, ob dieser ein ZB- oder ein WZ-Nukleus wird. Das Modell von Glas et al. ist das erste dieser Art [102] und legte den Grundstein für erweiterte Modelle dar, welche den Einfluss von Dotanten [115,131], die Neigung von Nukleusseitenfacetten [103], die relative Kollektorgroße [107] und Surfactant-Einflüsse von Gruppe-V-Spezies berücksichtigen [132]. Das Modell von Glas et al. fußt auf der Beobachtung, dass (MBE-gewachsene) Nanodrähte in der Anfangs- und Endphase – also in Phasen niedriger Übersättigungen – die ZB-Struktur aufweisen, während dazwischen – also bei erhöhter Übersättigung – die WZ-Struktur vorliegt. Sie erörtern, wie auch Kapitel 2.3.2 geschehen, dass Nuklei an der Dreiphasengrenze (Keime C) wesentlich wahrscheinlicher sind als jene innerhalb des Kollektors (Keime B), damit, dass ein Teil der LV-Grenzfläche vom Keim eliminiert wird. Weiter unterscheiden sich WZ-Keime von ZB-Keimen lediglich in zwei wesentlichen Punkten: WZ-Keime erfordern eine gewisse Stapelfehlerenergie [126] und besitzen im Gegenzug eine geringere Grenzflächenenergie für jene Seitenfacetten, die mit der Gasphase in Kontakt sind (vgl. Gleichung (2.14)). Demnach ist die Nukleationsbarriere ΔG^* für WZ-Keime kleiner als für ZB-Keime, wenn das Verhältnis aus lateraler Grenzfläche und Nukleusgröße groß ist. Dies ist wiederum der Fall, wenn die Übersättigung hoch ist, da dies zu geringeren kritischen Keimgrößen führt.

Dieser zentrale Befund, dass niedrige Übersättigungen zu ZB führen, während höhere Übersättigung WZ begünstigen, steht zunächst im Widerspruch zu Experimenten mit MOVPE-gewachsenen Nanodrähten. Dort rufen sehr hohe Übersättigungen – verursacht durch sehr hohe Präkursorflüsse und/oder V/III-Verhältnisse, die ZB-Phase hervor [132–134]. Dubrovskii erklärt diesen scheinbaren Widerspruch, damit, dass sehr hohe Übersättigungen zu Polynukleation führen [84,124]. Das heißt es entstehen mehrere Keime pro Schicht, wovon die Mehrzahl nicht an der Dreiphasengrenze als WZ-Nuklei, sondern als ZB-Nuklei im Zentrum (Position B) entstehen. Diese ZB-Keime blockieren die Ausweitung der am Rand befindlichen WZ-Keime, so dass phasenreine ZB-Nanodrähte entstehen.

2.4 Technische Umsetzung der MOVPE

Sämtliche Proben in dieser Arbeit, d. h. sowohl planare als auch Nanodraht-Proben, wurden in MOVPE-Anlagen der Firma Aixtron vom Typ AIX 200 präpariert. Eine MOVPE-Anlage besteht im Wesentlichen aus drei funktionellen Bereichen: einem Gaskabinett, dem Reaktorraum und der Anlagensteuerung. Das Gaskabinett beherbergt die metallorganischen Quellen. Diese liegen zum Großteil in flüssiger Form vor und befinden sich in sogenannten Bubbler, deren Temperatur mit Hilfe von Wasserbädern geregelt wird (vgl. Abbildung 2.10). Zur Entnahme des Präkursors werden die Bubbler mit dem Trägergas durchflutet, welches sich dort mit dem Präkursor anreichert. Die entnommene Menge ist direkt proportional zum Sättigungsdampfdruck $p_{Sätt}$ des Präkursors im Bubbler, welcher sich nach der August-Antoine-Gleichung berechnen lässt [85]:

$$p_{Sätt} = 1.33322 \text{ mbar} \cdot 10^{A-B/T_a} \quad (2.15)$$

Die Größen A und B sind Materialkonstanten und T_a entspricht der absoluten Temperatur im Bubbler. Die Menge des Trägergases, welche mit Präkursor angereichert wird, wird als Q_{Source} bezeichnet und mit einem Masseflussregler (MFC, *engl.* Mass Flow Controller) geregelt. In den verwendeten MOVPE-Anlagen gibt es zwei verschiedene Quellen-Konfigurationen. In der regulären Quellen-Konfiguration (siehe Abbildung 2.10 links unten) wird nach dem Bubbler Trägergas der Menge Q_{Push} mittels eines Push-MFCs zugeführt, um einen stabilen, laminaren Fluss hin zum Run/Vent-Ventil zu ermöglichen. Ein Druckregler reguliert den Druck im Bubbler $p_{Bubbler}$. Mit einem Gesamtfluss Q_{ges} und Reaktordruck p_{ges} berechnet sich der Partialdruck des Präkursors im Reaktor in der regulären Konfiguration zu [135]:

$$p_{Präk} = \frac{Q_{Source}}{Q_{ges}} \cdot p_{ges} \cdot \frac{p_{Sätt}}{p_{Bubbler} - p_{Sätt}} \quad (2.16)$$

Die zweite Konfiguration wird üblicherweise für Dotierstoffquellen und manche Gruppe-V-Quellen verwendet, weil sie eine wesentlich feinere Dosierung gestattet (Abbildung 2.10 Mitte unten). Hier wird das entnommene Präkursor/Trägergas-Gemisch durch einen Zufluss des Trägergases der Menge Q_{Dilute} verdünnt. Diesem Gemisch wird ein Teil der Menge Q_{Inject} entnommen und zum Run/Vent-Ventil geführt. Der andere Teil gelangt über den Druckcontroller zur Vent-Leitung und darüber zur Abgasentsorgung. Der Partialdruck des Präkursors im Reaktor für die Dotierquellen-Konfiguration lässt sich hinreichend genau über folgende Formel berechnen [136,137]:

$$p_{Präk} = \frac{Q_{Inject}}{Q_{ges}} \cdot \frac{Q_{Source}}{Q_{Source} + Q_{Dilute}} \cdot p_{ges} \cdot \frac{p_{Sätt}}{p_{Bubbler} - p_{Sätt}} \quad (2.17)$$

Da Inject-Flüsse sehr kleine Werte annehmen können, besitzen neuere MOVPE-Anlagen (beide Reaktoren der TU-I) unmittelbar hinter dem Inject-MFC einen Push-MFC für laminare und rasche Strömung zum Run/Vent-Ventil. Die Dotierquellen der MOVPE-Anlage der UDE besitzen hingegen keine Push-MFCs. Sobald sich stabile Flüsse des Präkursor/Trägergas-Gemisches zum Run/Vent-Ventil eingestellt haben (sei es für Konfiguration 1 oder 2), kann das Run/Vent-Ventil auf Run gestellt werden, um das Gasgemisch in den Reaktor zu leiten. Dieser besteht aus mehreren Quarzglasanteilen: die äußere Reaktorröhre schirmt den Reaktorraum von außen ab; die innere Reaktorröhre, der sogenannte Liner, sorgt für eine adäquate, räumlich begrenzte Strömung der Gase. Innerhalb des Liners befindet sich ein beheizter Suszeptor aus Graphit, in welchem sich die Probe befindet. Bei der MOVPE-Anlage der UDE besitzt der Suszeptor eine

rotierende Probenaufnahme aus Graphit und wird mittels einer Hochfrequenz-Spule induktiv geheizt. Die MOVPE-Anlagen der TU-I arbeiten hingegen mit Infrarot-Strahlern, welche Temperaturen von über 1000 °C gestatten. Des Weiteren dient hier der Graphitsuszeptor als Aufnahme von Probenträgern aus Molybdän (Mo), auf welchen die Proben mit Befestigungsfingern aus Mo fixiert sind. Das Schraubgewinde am Probenträger ermöglicht zusammen mit einer Modifikation der MOVPE-Anlage einen raschen Transfer der Proben ins Ultrahochvakuum (UHV) [138] und damit die Anwendung von UHV-basierten oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden. Überdies gestattet ein optisches Analysesystem die Probenpräparation in-situ zu beobachten. Letztere Methoden sind insbesondere für die Untersuchung von planaren Systemen in Kapitel 3 und Kapitel 4 relevant. Angegebene Temperaturen in dieser Arbeit sind im Suszeptor gemessene.

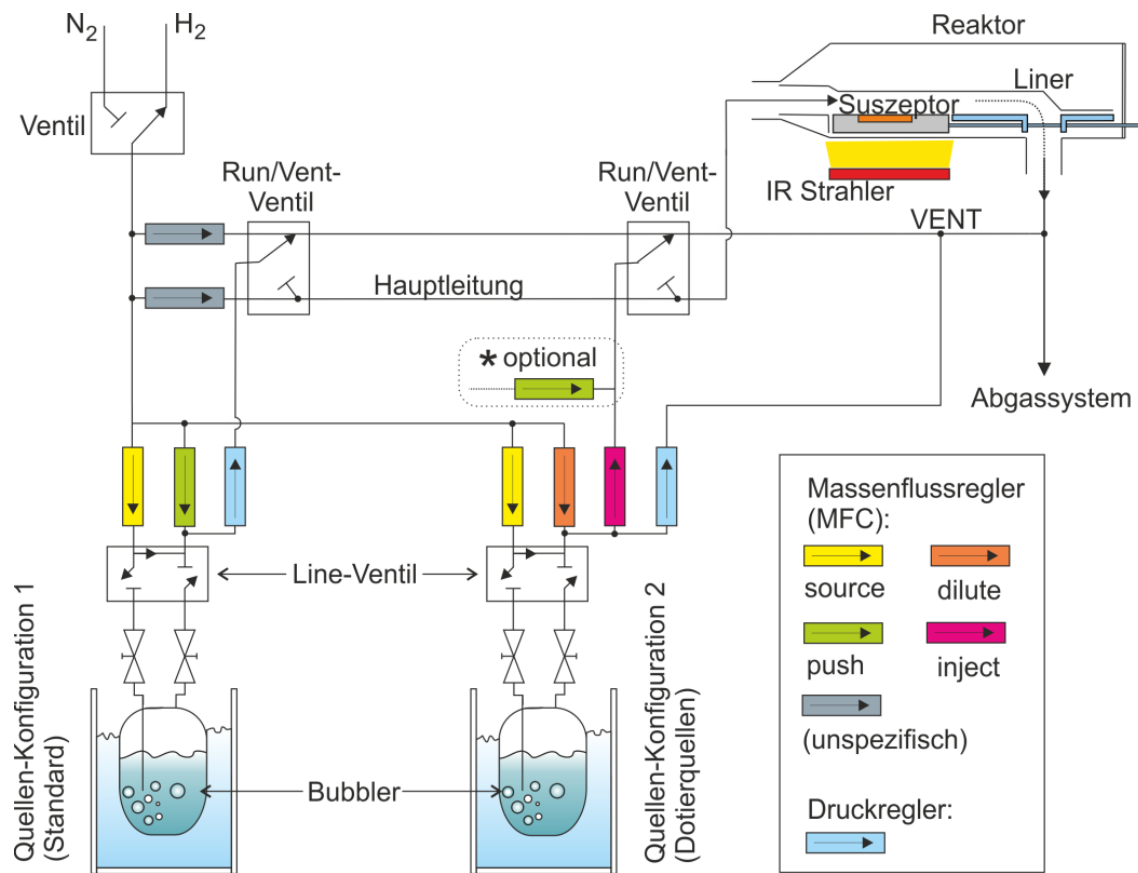
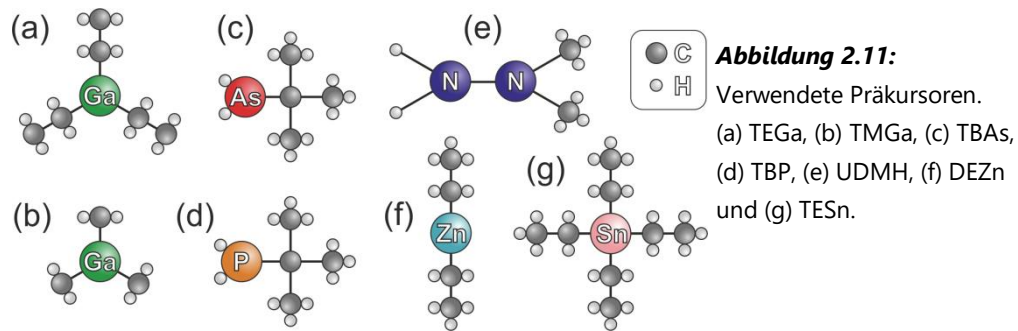


Abbildung 2.10: Reduziertes Fließbild des verwendeten MOVPE-Systems. Darstellung angelehnt an Ref. [137].

Als Ga-Quelle dienen in dieser Arbeit Triethylgallium (TEGa) für das Wachstum von Schichten, und Trimethylgallium (TMGa) für das Nanodrahtwachstum. Als Gruppe-V-Präkursor werden Tertiärbutylphosphin (TBP) für Phosphor, Tertiärbutylarsin (TBAs) für Arsen, und unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMH) als Stickstoff-Quelle eingesetzt. Als Dotanten dienen Diethylzink (DEZn) für die p-Typ-Dotierung mit Zn und Tetraethylzinn (TESn) als Quelle für den amphoteren Dotierstoff Sn. Letzterer führt in den meisten Fällen zu einer n-Typ-Dotierung [139].



Die Zerlegung der verwendeten Präkursor hängt neben der Temperatur stark von den Wachstums- und Oberflächenbedingungen zusammen [85]. Für die verwendeten Wachstumstemperaturen ($T > 400^\circ\text{C}$) ist die Pyrolyse nur für TEGa, TBAs, DEZn und TESn vollständig [85,140,141]. Bei TMGa und TBP ist sie hingegen für hier typische Temperaturen von $400 - 500^\circ\text{C}$ stark temperatur- und konzentrationsabhängig und im Allgemeinen unvollständig. Dies veranschaulicht Abbildung 2.12. Ebenso ist die Zerlegung von UDMH stark von den Versuchsbedingungen abhängig und im Temperaturbereich zwischen 500°C und 550°C nur zu rund 5 – 30% abgeschlossen [142–145].

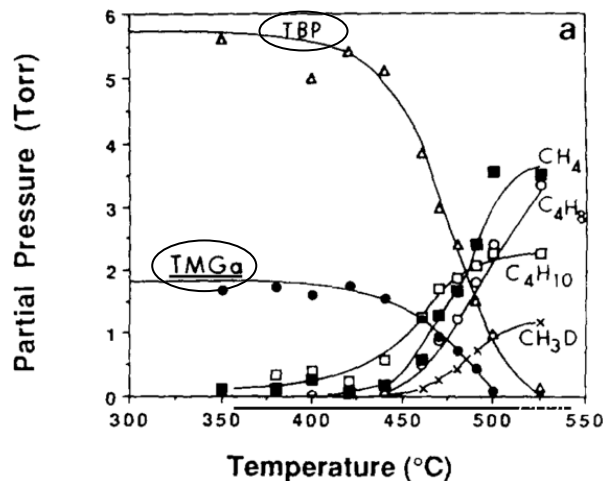


Abbildung 2.12:
Partialdruck der Präkursoren
TMGa und TBP und deren
Fragmente bei der Pyrolyse an
GaP [146]. Die Zerfallsreaktionen
sind bei 525°C abgeschlossen.

2.5 Analysemethoden

Aufgrund der Vielzahl an eingesetzten Methoden beschränkt sich dieses Kapitel auf jene, welche für diese Arbeit am relevantesten sind, und umreist diese lediglich. Einen Überblick und eine ausführlichere Darstellung der Methoden findet sich beispielsweise in Ref. [147].

2.5.1 Elektronenstrahlinduzierte Methoden

Diverse Verfahren basieren auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe. Darunter fallen die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die Augerelektronen-Spektroskopie (AES), die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Methoden mit elektronenstrahlinduziertem Strom (EBIC).

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Probe, wird eine Vielzahl an Prozessen ausgelöst [148,149], welche in Abbildung 2.13(a) veranschaulicht werden. So können Primärelektronen (PE) durch

inelastische Stöße Gitterschwingungen (Phononen), Intra- und Interbandübergänge oder den Austritt von Elektronen anregen. Letztere besitzen i. d. R. kinetische Energien kleiner 50 eV und werden als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet. Rückstreuelektronen (BSE) werden diejenigen hochenergetischen Elektronen genannt, welche durch elastische wie inelastische Streuung in die Gegenrichtung umgelenkt wurden. Diese weisen eine breite Energieverteilung auf, deren Lage des Maximums wesentlich von der Ordnungszahl des wechselwirkenden Atoms abhängt. Zusätzlich kommt es durch Relaxation von gebundenen Elektronen in kernnahe freie Zustände zur Entstehung von Auger-Elektronen (AE) und charakteristischer Röntgenstrahlung. Eine typische Energieverteilung der Elektronen ist in Abbildung 2.13(b) gezeigt. Aufgrund unterschiedlicher Energien unterscheidet sich die Austrittstiefe λ der unterschiedlichen Elektronenarten und somit auch deren Informationstiefe. Diejenigen PE, welche nicht oder nur geringfügig wechselwirken, werden transmittiert (TE), sofern die Probe hinreichend dünn ist. Je größer die Beschleunigungsspannung der PE ist, desto größer sind die Eindringtiefe und das wechselwirkende Volumen; im Falle von Si beispielsweise 0.7 μm bei 5 keV und 2 μm bei 15 keV [149].

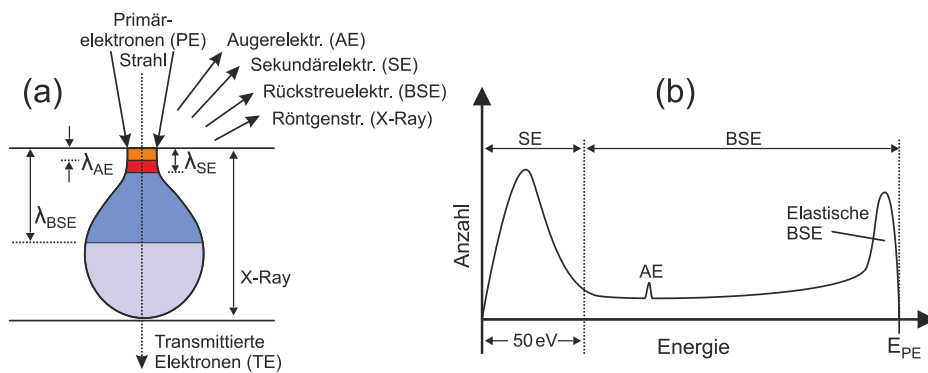


Abbildung 2.13: Schemata zur (a) Entstehung und Tiefe verschiedener Signale beim Beschuss einer Probe mit Elektronen und (b) der zugehörigen Elektronen-Energieverteilung. Nach [150] und [149].

REM. Für die Bildgebung rastert ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von meist 1 bis 30 keV die Probe ab, wobei je nach Detektor vorzugsweise entweder SE oder BSE detektiert werden. BSE rufen einen starken Materialkontrast hervor; SE lassen wegen ihrer geringeren Austrittstiefe die Topographie besser erkennen – insbesondere da Kanten heller erscheinen als die Umgebung. In dieser Arbeit sind stets REM-Aufnahmen mit SE gezeigt.

TEM. Ein breiter paralleler oder konvergenter Strahl stark beschleunigter Elektronen (typischerweise 200 – 300 keV) durchdringt eine elektronentransparente Probe (wenige 10 nm) und wird nach Durchlaufen einiger Linsen und Blenden zu einer CCD-Kamera gelenkt, wo die Bildgebung stattfindet. Die Kontrastgebung ist sehr komplex sowie vielseitig und hängt entscheidend von der Probe und der verwendeten Methodik ab. Neben Material- und Dickenkontrast, spielt Beugung eine wesentliche Rolle. Bei der Hellfeld-TEM werden stark (vorwärts) gestreute Elektronen ausgeblendet; u. a. erscheinen dadurch kristalline Bereiche, welche gerade die Bragg-Bedingung erfüllen, dunkel. Im umgekehrten Fall, bei der Dunkelfeld-TEM, dienen stark gestreute bzw. gebeugte Elektronen zur Bildgebung. Unterschiedliche Kristallstrukturen und -orientierungen können dadurch unterschieden werden. Die hochauflösende TEM (HR-TEM) basiert auf der Phasenänderung der gestreuten Elektronen; sie erlaubt es bei exakter Probenorientierung (entlang einer Zonenachse, d. h. bei hoher Symmetrie) einzelne Atome (genauer: hintereinander befindliche Atome, so genannte Atomsäulen) sichtbar zu machen, wodurch Aussagen über die Kristallstruktur und -defekte möglich sind.

EDX. Über die Detektion und Auswertung der elementspezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung können Aussagen über die chemische Zusammensetzung einer Probe getroffen werden. Die Methode ist am empfindlichsten für Elemente hoher Ordnungszahl. Die Ortsauflösung ist durch die Größe des angeregten Bereichs begrenzt.

AES. Die kinetische Energie von AE ist elementspezifisch und erlaubt damit eine chemische Analyse einer Probe. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der AE ist die AES sehr oberflächenempfindlich und besitzt eine hohe Ortsauflösung, welche primär durch die Breite des Elektronenstrahls bestimmt wird.

LEED. Es werden Elektronen mit einer (geringen) kinetischen Energie von rund 50 bis 300 eV auf eine Probenoberfläche beschleunigt. Ein wesentlicher Teil der Elektronen wird in die Gegenrichtung kohärent gestreut und interferiert. Über die entstehenden Beugungsmuster können u. a. Aussagen über die Symmetrie und Rekonstruktion einer Oberfläche getroffen werden.

2.5.2 Weitere Methoden

XPS. Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) erlaubt die Bestimmung der Bindungsenergien verschiedener im Festkörper gebundenen Elektronen [111]. Bei Bestrahlung mit (monochromatischer) Röntgenstrahlung werden diese aus der Probe gelöst und verlassen sie mit der kinetischen Energie E_{kin} . Bei Kenntnis der Photonenenergie E_{ph} und der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spektr} , lässt sich über die lichtelektrische Gleichung $E_{kin} = E_{ph} - E_B - \Phi_{Spektr}$ aus E_{kin} unmittelbar die Bindungsenergie E_B der unterschiedlichen Elektronen bestimmen. Da E_B element- und orbitalspezifisch ist, lassen sich aus so gewonnenen Spektren Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe und dem Bindungszustand (z. B. Oxidationsstufe) der darin enthaltenen Atome treffen. Die Informationstiefe entspricht dabei der Ausdringtiefe der emittierten Elektronen und beträgt typischerweise wenige Nanometer.

RAS. Die Reflektionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) ist eine optische Messmethode, welche die Untersuchung von Grenz- und Oberflächen bei kubischen Kristallen gestattet. Linear polarisierte elektromagnetische Strahlung (typischerweise 1.5 eV bis 5 eV) trifft senkrecht auf eine Probe, an welcher sie reflektiert wird. Aus der reflektierten elliptisch polarisierten Strahlung, lässt sich die optische Anisotropie, ausgedrückt als Differenz der Reflektivitäten zweier orthogonal aufeinanderstehender Kristallrichtungen (normiert auf die Gesamtintensität), bestimmen. Beiträge zur optischen Anisotropie können sein: die Rekonstruktion der Oberfläche, atomare Stufen, Adsorbate, mikrostrukturierte Schichten etc. Besondere Relevanz hat RAS bei der MOVPE, da sie trotz der Gasatmosphäre und erhöhten Temperaturen in-situ anwendbar ist.

Die **Raman-Spektroskopie** beruht auf der inelastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Festkörpern (oder Molekülen), der sogenannten Raman-Streuung, und erlaubt u. a. Aussagen über Struktur, Zusammensetzung, Verspannung und Temperatur [151]. Der Energieübertrag zwischen den einfallenden Photonen und dem wechselwirkenden Material bewirkt eine Frequenzänderung der gestreuten gegenüber der einfallenden Strahlung, der sogenannten Raman-Verschiebung. Bei Erhöhung wird diese auch als Stokes- und bei Erniedrigung als Anti-Stokes-Verschiebung bezeichnet. Durch den Streuprozess werden im Probenmaterial Schwingungen angeregt oder ausgelöscht, deren Energie (bei Streuprozessen 1. Ordnung) dem Energieverlust bzw. -gewinn der gestreuten Photonen entspricht.

In einem Kristall werden die Gitterschwingungen mittels Quasipartikeln, den Phononen beschrieben, welche sich in akustische und optische Phononen unterteilen lassen [152,153]. Bei

akustischen Phononen schwingen die Atome in Phase, während sie bei optischen Phononen gegenphasig schwingen. Während akustische Phononen auch bei einatomig besetzten Gittern möglich sind, muss die Basis für optische Phononen mit mindestens zwei Atomen besetzt sein. Weiter lassen sich Phononen in transversale und longitudinale Moden entsprechend ihrer Schwingungsrichtung unterteilen. Für akustische Phononen besteht in der Dispersionsrelation über weite Bereiche der 1. Brillouin-Zone ein linearer Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor \vec{k} : $\omega \approx c \cdot \vec{k}$ (mit Schallgeschwindigkeit c), d. h. ihre Kreisfrequenz bzw. Energie beträgt am Γ -Punkt (\vec{k} und Impuls gleich Null) Null. Optische Phononen hingegen besitzen am Γ -Punkt nichtverschwindende Energien. Da Gesamtimpuls- und -energie bei dem Streuprozess erhalten bleiben müssen und der Impuls der Photonen (im Vergleich zur Ausdehnung der 1. Brillouin-Zone) marginal ist, nehmen an der Raman-Streuung 1. Ordnung (bei einem idealen Gitter) nur optische Phononen teil. Ferner sind nur solche Schwingungen Raman-aktiv, welche die Polarisierbarkeit verändern. Diese Regeln können durch Verringerung der Symmetrie relaxiert werden, z. B. durch Einbringen von Fremdatomen und/oder Verzerrung des Gitters. Da die Frequenz der Phononen von der Masse und Art der Atome, dem Gitter, der lokalen Umgebung usw. abhängt, sind über sie vielfältige Schlussfolgerungen über Materialeigenschaften möglich. Beim Einbau von Fremdatomen entstehen weitere Moden [154]. Sind diese Atome leichter als jene der Matrix, sind diese Schwingungen höherfrequent und breiter sich aufgrund der Trägheit der Matrixatome nicht aus. Entsprechend werden diese als lokale Schwingungsmoden (local vibrational mode) bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit für Raman-Prozesse ist typischerweise ungefähr 10^6 mal kleiner als für die (elastische) Rayleigh-Streuung, hängt jedoch massiv von der Anregungsenergie ab: gelangt diese in die Nähe der Energie eines elektronischen Überganges, tritt eine drastische Erhöhung des Streuquerschnitts für die Raman-Streuung um mehrere Größenordnungen auf. Es ist dann von resonanter Raman-Streuung bzw. -Spektroskopie die Rede.

Die **Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie** ist eine optische Methode, welche Aufschluss über die elektronische Struktur eines Materials gibt. Bei Bestrahlung eines Halbleiters mit Photonen (typischerweise mit einem Laser), deren Energie jene der Bandlücke übersteigen, entstehen Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband. Diese angeregten Ladungsträger thermalisieren an die jeweiligen Bandkanten, d. h. sie geben überschüssige kinetische Energie an den Halbleiter in Form von Phononen ab. Die Rekombination der Ladungsträger kann entweder strahlend (d. h. PL) oder nicht-strahlend (z. B. über den Shockley-Read-Hall (SRH) Prozess) erfolgen. Bei der Band-Band-Rekombination entspricht die Energie der emittierten Photonen der Bandlücke. Besetzen das Elektron und/oder das Loch zuvor einen Zustand innerhalb der Bandlücke ist die Photonenenergie entsprechend geringer. Somit gibt die Photonenenergie Aufschluss über die Bandlücke und die Anwesenheit/Konzentration möglicher Fremdatome wie z. B. Dotierstoffatomen.

3 Präparation und Analyse von Si(111)-Oberflächen in VPE-Umgebung

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Präparation von Si(111)-Oberflächen in wasserstoffhaltiger (MO)VPE-Umgebung. Für ein wohldefiniertes heteroepitaktisches Wachstum von III-V-Halbleitern auf Si(111)-Substraten, sind sauerstoff- und kontaminationsfreie Si(111)-Oberflächen und genaue Kenntnisse über deren atomare Struktur von grundlegender Bedeutung. Während viel über in UHV präparierte Si(111)-Oberflächen bekannt ist (vgl. Review-Artikel von Boland, Oura und Dürr [155–157]), ist das Wissen über die Präparation der Si(111)-Oberfläche und deren Wechselwirkung mit VPE-relevanten Spezies wie atomaren und molekularem Wasserstoff sowie Silan sehr limitiert. Dies begründet sich in der geringen Verfügbarkeit an oberflächensensitiven Methoden, die auch außerhalb von UHV-Bedingungen anwendbar sind.

In UHV stellt die (7×7) -Rekonstruktion [158] die stabilste saubere Si(111)-Oberfläche dar. Bei Raumtemperatur (RT) bleibt die (7×7) -Rekonstruktion unter Exposition zu atomarem Wasserstoff bestehen [159,160], wobei neben Monohydriden bei erhöhter Expositionszeit auch Di- und Trihydride entstehen [156,161–163]. Bei erhöhten Temperaturen zwischen 350 °C und 480 °C führt atomarer Wasserstoff hingegen zu einer (1×1) -Rekonstruktion mit Monohydrid-Terminierung [156,164,165]. Das Aussetzen der (7×7) -Oberfläche zu molekularem Wasserstoff wurde lediglich bei Temperaturen bis zu 780 °C untersucht, mit dem Befund, dass zum einen der Haftkoeffizient des molekularen Wasserstoffs deutlich kleiner ist als der des atomaren und zum anderen, dass keine Transformation zu einer (1×1) -Rekonstruktion stattfindet [157,166].

In dieser Arbeit wird die Hochtemperatur-Präparation von Si(111)-Oberflächen unter H_2 in einem MOVPE-Reaktor und deren Analyse im atomaren Maßstab vorgestellt. Dabei ermöglichte ein kontaminationsfreier Transfer ins UHV [138] die Anwendung einer Vielzahl komplementärer Methoden, wodurch es gelang ein vollständiges Bild der Oberfläche zu erhalten. Darüber hinaus wurde die Reflektionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) angewendet, um den Deoxidationsprozess von fehlorientierten Si(111)-Oberflächen in-situ zu verfolgen. Die in Kapitel 3.1 vorgestellten Ergebnisse zur umfassenden Oberflächencharakterisierung sind in sehr enger Zusammenarbeit mit A. Paszuk und W. Zhao entstanden und sind in Ref. [167] veröffentlicht. Die in Kapitel 3.2 vorgestellten Studien zur in-situ Analyse sind weitestgehend eigenständig erarbeitet.

3.1 Atomare Struktur

Die Präparation aller Si(111)-Proben erfolgte in H_2 -Atmosphäre. In Analogie zu Si(100) [168] wurden Experimente zur thermischen Deoxidation bei 1000 °C und 950 mbar durchgeführt.

Die Entfernung von Sauerstoff und anderen Kontaminationen ist unerlässlich für die nachfolgende Epitaxie jeglicher Materialien. Abbildung 3.1 zeigt XPS-Spektren vor und nach einem 30-minütigem Prozess. Es ist zu sehen, dass vor dem Prozess Sauerstoff und Kohlenstoff die einzigen Verunreinigungen darstellen – ersichtlich in Form von Auger- und Photoelektronenemissionslinien. Das Maximum der O 1s Linie befindet sich bei 533 eV und liegt damit rund 2 eV oberhalb der Position von elementarem Sauerstoff, wie es für SiO_2 zu erwarten ist [169,170]. Die leichte Asymmetrie des Peaks lässt sich gut mit Hilfe einer weiteren Komponente bei 532 eV

annähern,³ welche sich substöchiometrischem SiO_x ($x < 2$) zuordnen lässt [171]. Gleichmaßen zeigen sich sowohl das stöchiometrische SiO_x ($x = 2$) als auch das substöchiometrische SiO_x ($x < 2$) in der Photoemission von Si 2p bei knapp 103.9 eV bzw. zwischen 101.3 und 102.6 eV [171,172]. Nach der thermischen Behandlung hingegen ist keine der mit Sauerstoff verknüpften Komponenten detektierbar. Darüber hinaus ist die Photoemission des elementaren Si gegenüber vor der thermischen Behandlung gestiegen.

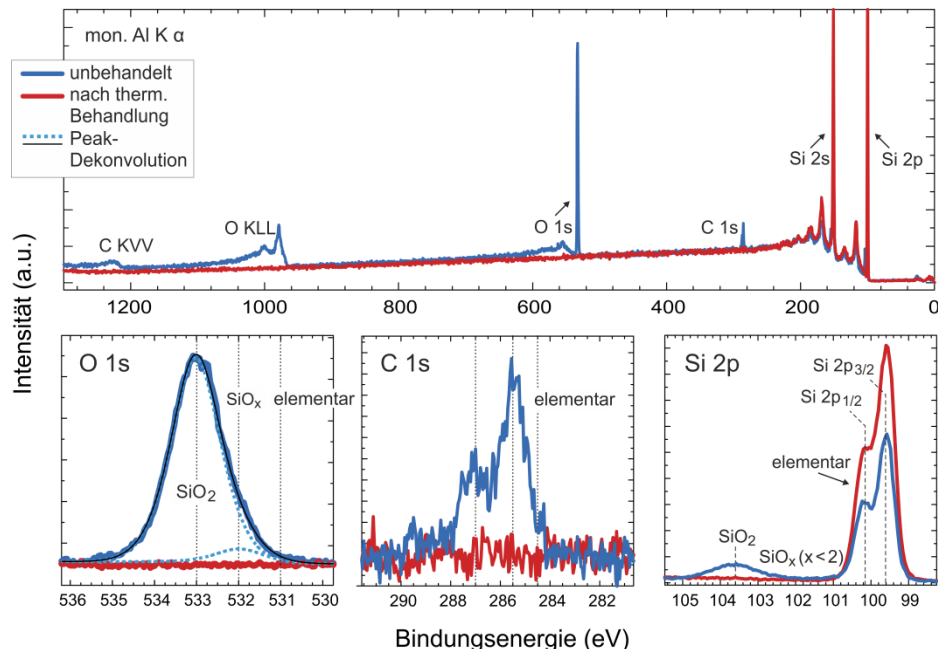


Abbildung 3.1: XPS-Spektren vor und nach 30 minütiger thermischer Behandlung von Si(111) bei 1000 °C in H_2 bei 950 mbar. Die Spektren wurden bei einem Elektronen-Austrittswinkel von 90° aufgenommen.

Vor der Behandlung ist ein stark asymmetrischer C 1s Peak mit einem Maximum bei 285.5 eV und einer Schulter bei 287 eV zu sehen. Die chemische Verschiebung gegenüber elementarem Kohlenstoff beträgt damit rund 1 eV und mehr [173]. Dies weist auf die Gegenwart verschiedener Kohlenstoffspezies hin, welche vermutlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten sind [173]. Nach der thermischen Behandlung hingegen werden diese nicht mehr detektiert, was eine erfolgreiche Entfernung von Kohlenstoffkontaminationen bestätigt. Da nach der thermischen Behandlung auch keine weiteren Kontaminationen mit XPS festgestellt werden können, lässt sich festhalten, dass die thermische Deoxidation von Si(111) für 30 Minuten in 950 mbar H_2 -Atmosphäre erfolgreich verlief.

Es liegt nahe, dass eine Prozessierung in Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen zu einer Wasserstoffterminierung der Oberfläche führt, was Vorarbeiten unserer Gruppe für Si(100) bereits zeigten [174]. Da XPS nicht sensitiv für Wasserstoff ist, wurde die Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie an Si(111)-Kristallen (mit 6°-Fehlorientierung) in der ATR (*engl.* attenuated total reflection) Konfiguration durchgeführt. Diese erlaubt es mit Hilfe von linear polarisiertem Licht Oberflächenschwingungen und deren Symmetrie zu analysieren und damit auch die Art einer möglichen Wasserstoffterminierung festzustellen. Abbildung 3.2 zeigt das Absorptionsspektrum (einer UHV-transferierten Probe) nach thermischer Deoxidation (30 min,

³ Die Dekonvolution wurde mit Voigt-Funktionen gleicher Halbwertsbreite und Gewichtung des Lorentz- und Gaußanteils durchgeführt.

H₂, 950 mbar, 1000 °C). Die Messgeometrie mit Angaben zur Polarisation sind dem Inset zu entnehmen.

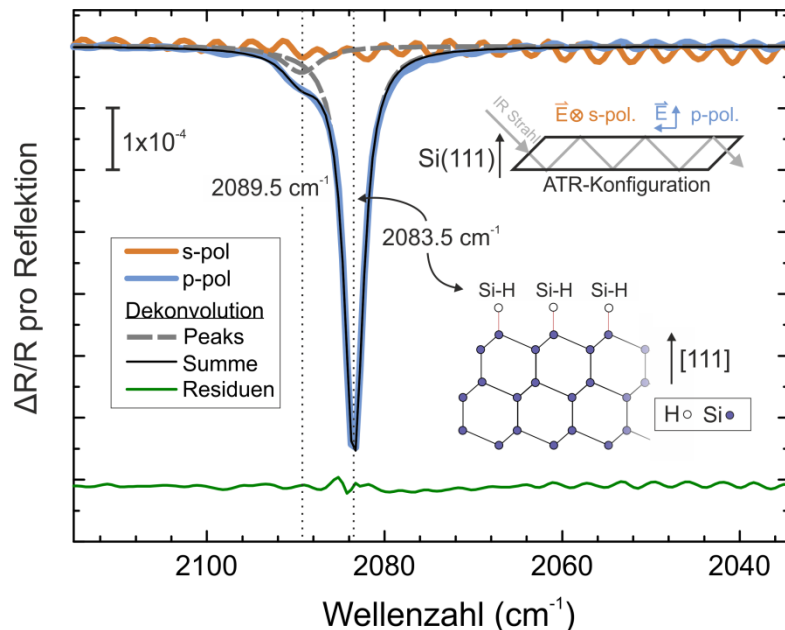


Abbildung 3.2: Oberflächensensitive FTIR-Absorptionsspektren von Si(111)6° nach thermischer Deoxidation bei 1000 °C in H₂-Atmosphäre mit verschieden linear polarisiertem Licht. Die Absorptionsbande bei 2083.5 cm⁻¹ lässt sich Si-Monohydriden eindeutig zuordnen; die Schulter bei 2089.5 cm⁻¹ wird in Verbindung mit Hydriden an Stufenkanten assoziiert.

Bei p-polarisiertem Licht wird eine starke Absorptionsbande bei knapp 2084 cm⁻¹ mit einer Schulter zu größeren Wellenzahlen detektiert. Peakdekonvolution mit zwei Komponenten⁴ erlaubt eine genauere Bestimmung, mit 2083.5 cm⁻¹ für das Minimum und 2089.5 cm⁻¹ für die Schulter. Bei Benutzung von s-polarisiertem Licht sind hingegen im selben Frequenzbereich keine Absorptionsbanden zu sehen. Aus der hervorragenden Übereinstimmung der Absorptionslinie bei 2083.5 cm⁻¹ mit Silizium-Monohydrid (283.3–283.6 cm⁻¹ [175,176]) und der Abwesenheit der Bande(n) bei s-Polarisierung, lässt sich schließen, dass Monohydrid-Bindungen, die senkrecht zu Oberfläche ausgerichtet sind, vorliegen. Die Schulter bei 2089.5 cm⁻¹ kann nicht eindeutig zugeordnet werden, und könnte entweder durch (vertikale) Dihydride an Stufenkanten (ca. 2093 cm⁻¹ [176]), durch Schwingungen von Monohydrid-Ketten entlang von [11-2]-Stufenkanten (2087.5 cm⁻¹ [176]) oder einer Überlagerung von beidem hervorgerufen sein.

Rastertunnelmikroskopie (STM, *engl.* Scanning Tunneling Microscopy) und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, *engl.* Low-Energy Electron Diffraction) gestatten es die atomare Struktur und Rekonstruktion der Oberfläche zu untersuchen. Abbildung 3.3(a) zeigt das Beugungsbild der Si(111)-Oberfläche nach thermischer Deoxidation. Es weist ausschließlich Reflexe erster Ordnung und eine klare 3-zählige Symmetrie auf, was einer (1×1)-Oberflächenrekonstruktion entspricht. STM bestätigt die (1×1)-Rekonstruktion und zeigt eine wohlgeordnete Oberfläche (Abbildung 3.3(b)). Der Abstand der Atome entspricht ~3.8 Å, was in guter Übereinstimmung mit einer H-terminierten (1×1)-rekonstruierten Si(111) Oberfläche ist. Aus großflächigen Aufnahmen (hier nicht gezeigt) geht zudem hervor, dass die Oberfläche praktisch

⁴ Dekonvolution erfolgte mit Voigt-Funktionen gleicher Halbwertsbreite und Gewichtung des Lorentz- und Gaußanteils.

vollständig H-terminiert ist. So werden nur sehr wenige großflächige „Erhebungen“ beobachtet, welche entweder von ungesättigten Bindungen (*engl.* dangling bonds) [177,178] oder von mehratomigen Adsorbaten stammen könnten. Nach theoretischen Berechnungen von Giling et al. ist die Wasserstoffbedeckung unterhalb von 700 K ($\sim 430^\circ\text{C}$) vollständig [179]. Demzufolge ist davon auszugehen, dass auch zu Beginn von III-V-Heteroepitaxie (Nukleation typischerweise bei $\sim 420^\circ\text{C}$ [180,181]) die Wasserstoffterminierung und Ordnungsprozesse abgeschlossen sind.

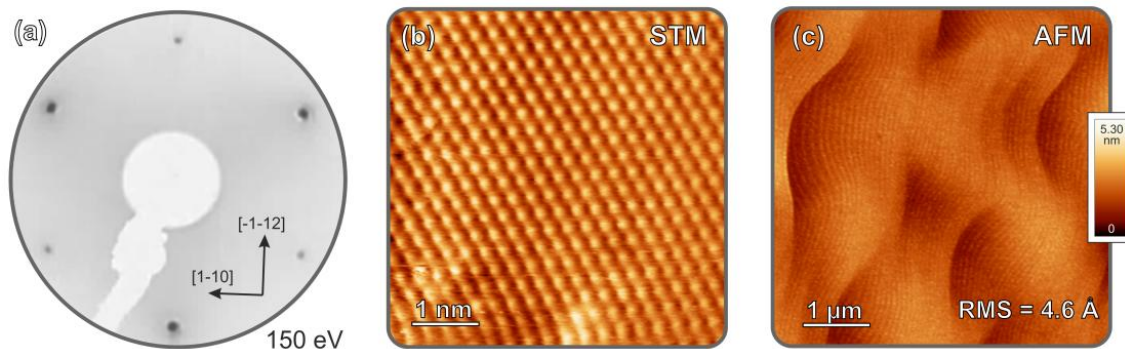


Abbildung 3.3: (a) LEED Aufnahme einer Si(111) Oberfläche nach thermischer Deoxidation in H_2 -Atmosphäre und (b) empty-state-STM-Aufnahme derselben Probe.⁵ Die Oberflächenmorphologie wurde ex-situ mittels AFM untersucht (c).

Darüber hinaus wurde die Oberflächenmorphologie der thermisch deoxidierten Probe ex-situ via Rasterkraftmikroskopie (AFM, *engl.* Atomic Force Microscopy) untersucht. Abbildung 3.3(c) zeigt einen repräsentativen Ausschnitt der Oberfläche. Es ist zu sehen, dass die Oberfläche nahezu atomar glatt ist. Neben der überwiegenden Zahl von einfachen Doppelstufen (3.13 \AA), hält sich die Anzahl von Stufen höherer Ordnung (*engl.* stepbunching) in Grenzen (typischerweise überlagern sich drei bis maximal sechs Doppelstufen). Mit Hilfe einer nasschemischen Behandlung vor der thermischen Deoxidation, welche NH_4F involviert [182], lässt sich die Glätte noch erhöhen (für Details siehe [2,167]).

Somit lässt sich festhalten, dass Sauerstoff und andere Kontaminationen von der Si(111)-Oberfläche mittels thermischer Behandlung bei 1000°C in H_2 -Atmosphäre bei 950 mbar sich vollständig entfernen lassen. Im Gegensatz zu UHV-Bedingungen, in welchen die Oberfläche beim Abkühlen zu (7×7) rekonstruiert [158,183], entsteht hierbei eine (1×1) -rekonstruierte Oberfläche mit Monohydrid-terminierten Terrassen.

3.2 in-situ Spektroskopie an Si(111) mit Fehlorientierung

Von Si(100) ist bekannt, dass RAS es ermöglicht, die thermische Deoxidation von stark fehlorientierten Substraten, d.h. 6° -Fehlorientierung, in einem weiten Temperaturbereich (bis über 1000°C) in-situ zu beobachten [184]. In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob dieser Ansatz auch an (111)-orientierten Substraten möglich ist. Nominell exakte Si(111)-Substrate zeigen vor, während und nach der thermischen Deoxidation kein RAS-Signal [1] und sind damit diesbezüglich ungeeignet. Fehlorientierte (111)-Substrate hingegen weisen nach thermischer Deoxidation in H_2 charakteristische Peaks für beide relevanten Fehlorientierungsrichtungen auf, welche jeweils mit der Stärke der Fehlorientierung zunehmen [1]. Im Falle der $\langle 11-2 \rangle$ -Richtung sind diese, in Analogie zur (110)-Orientierung [185,186], durch Übergänge im Bulk verursacht

⁵ Die STM-Aufnahmen wurden von Weihong Zhao durchgeführt.

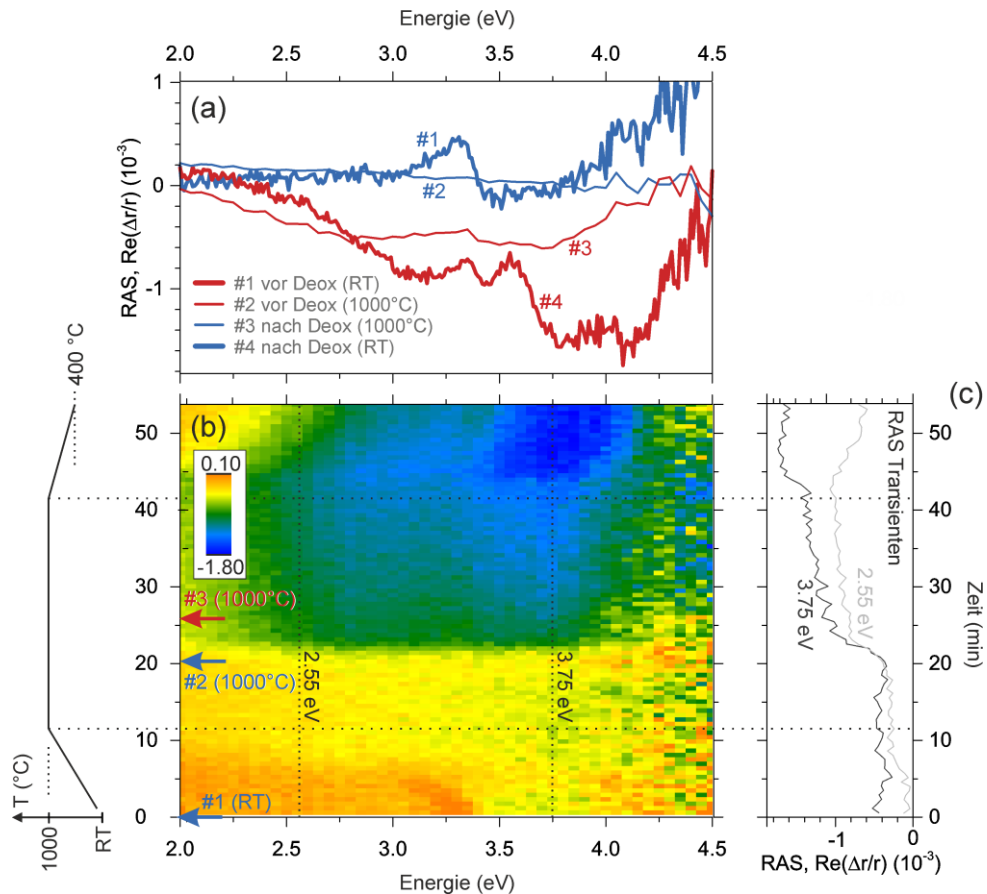


Abbildung 3.4: In-situ RA Spektroskopie an Si(111)6° (11-2) während eines thermischen Deoxidationsprozesses bei 1000 °C unter 950mbar H₂-Atmosphäre. (a) zeigt ausgewählte Spektren vor und nach dem Prozess jeweils bei Raumtemperatur (mit erhöhter Integrationsdauer und Auflösung) sowie während des Prozesses bei 1000 °C. (b) Farbkodierte Darstellung des gesamten Prozesses. (c) RAS Transienten bei 3.75 eV und 2.55 eV. Alle Spektren sind mittels derselben Basisline korrigiert.

[1]. Bei $\langle -1-12 \rangle$ hingegen wird die optische Anisotropie durch Stufen hervorgerufen. Die genaue Ursache ist zwar nicht bekannt, jedoch weist ein Vergleich mit DFT-Berechnungen [187] darauf hin, dass zumindest ein großer Teil der Anisotropie durch vertikale Dihydride an $\langle 11-2 \rangle$ -Stufenkanten hervorgerufen wird [1].

3.2.1 Deoxidation von Si(111)6° $\langle -1-12 \rangle$

Im Folgenden werden die verschiedenen Stadien eines thermischen Deoxidationsprozesses am Beispiel von Si(111)6° $\langle -1-12 \rangle$ behandelt. Substrate mit nativem Oxid besitzen, wie in Abbildung 3.4(a) ersichtlich, ein charakteristisches Spektrum, hier als #1 bezeichnet. Dieses besitzt ein ausgeprägtes Maximum bei 3.3 eV und ein breites, schwaches Minimum bei rund 3.6 eV. Der starke Anstieg des Signals hin zu größeren Energien (> 3.5 eV) ist der Messoptik geschuldet, deren Beitrag gerade in diesem Energiebereich auch zeitlich instabil ist – insbesondere bei Änderung der Temperatur im Reaktorraum. Abbildung 3.4(b) zeigt die zeitliche Veränderung des Spektrums während des Deoxidationsprozesses, dargestellt in einer Farbkodierung.

Mit Erhöhung der Temperatur, verschieben sich die spektralen Komponenten bei 3.3 eV und 3.6 eV zu kleineren Energien und verlieren zeitgleich an Intensität, so dass sie bei Erreichen von 1000 °C nicht mehr erkennbar sind (vgl. Spektrum #2). Diese zwei Effekte sind allgemein bekannt und beruhen auf der Vergrößerung der Gitterkonstanten und Verstärkung von Elektron-Phonon-Interaktionen [188,189]. Nach rund 12 Minuten ohne sichtbare Änderung tritt ein rascher Wechsel des spektralen Verlaufs ein. Dieser äußert sich in der Ausprägung zweier sich überlagernder breiter Minima, bei 2.8 eV und 3.7 eV (vgl. Spektrum #3). Aus den Transienten ist klar ersichtlich, dass der Wandel innerhalb weniger Minuten von staten geht. In der übrigen Zeit bei 1000 °C ist nur eine geringfügige Änderung der Spektren zu beobachten. In Analogie zum Aufheizvorgang, tritt mit Erniedrigung der Temperatur ab Minute 42 eine stetige Zunahme der Minima-Intensität bei zeitgleicher Verschiebung der Energie auf. Eine hochauflösende Messung bei Raumtemperatur (Spektrum #4) zeigt, dass sich neben den Minima tatsächlich auch zwei Peaks bei 3.34 und 3.55 eV gebildet haben. Die große Übereinstimmung zu Spektren von deoxidiertem Si(111)6° (-1-12) aus der Dissertation von A. Paszuk [1] weist auf eine erfolgreiche Entfernung des Oxids hin.

Zur Überprüfung, ob die Entwicklung der RA-Spektren tatsächlich unmittelbar mit der Entfernung des Oxids zusammenhängen, wurde eine Reihe von Experimenten mit verschiedenen langen thermischen Behandlungen durchgeführt. Dabei wurden für eine hohe zeitliche Auflösung RAS-Transienten (anstelle von Spektren) aufgenommen und an Hand dieser relevante Zeitpunkte exakt ermittelt, bei welchen die thermische Behandlung in den verschiedenen Experimenten jeweils beendet wurde. Im Anschluss wurden die Proben mittels UHV-Transfer kontaminationsfrei zum XPS-Spektrometer transportiert. Abbildung 3.5(a) zeigt die Transiente einer 30-minütigen thermischen Behandlung (einer Probe ohne nasschemische Vorbehandlung).

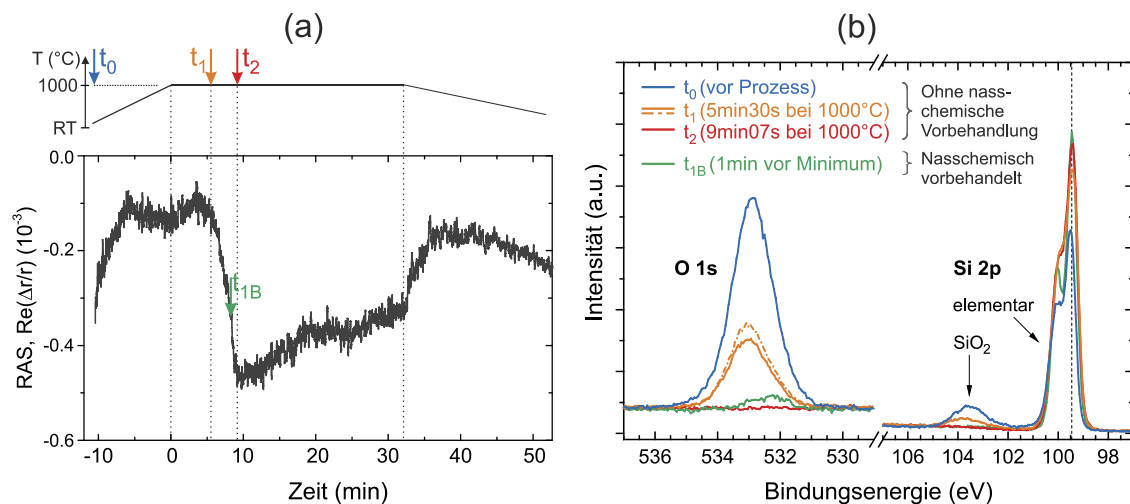


Abbildung 3.5: (a) Hochaufgelöste RAS-Transiente bei 2.55 eV eines 30 minütigen thermischen Deoxidationsprozesses von Si(111)6° (-1-12) bei 950 mbar in H₂-Atmosphäre. Die farbigen Pfeile markieren das Einleiten des Abkühlvorgangs ansonsten identischer Prozesse. (b) XPS-Spektren nach verschieden langer thermischer Behandlung. Von t_1 sind Messungen zweier Positionen gezeigt. Die Spektren sind auf die Lage des elementaren Si2p-Peaks der unbehandelten Probe (t_0) angepasst; dabei beträgt die maximale Verschiebung 0.12 eV.

Nach einem anfänglichen Anstieg, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine temperaturbedingte Änderung der Messoptik zurückzuführen ist, stellt sich vor Erreichen von 1000 °C ein etwa konstanter Wert ein. Nach rund 5 min beginnt eine sich beschleunigende Abnahme,

welche nach etwa 4 Minuten abgeschlossen ist. XPS-Spektren, aufgenommen nach 5min30s (t_1), also nach geringfügiger Änderung des RA-Signals, zeigen eine wesentliche Abnahme der Sauerstoffmenge gegenüber Si mit nativem Oxid (t_0) – ersichtlich zum einen in der Abnahme der O 1s Intensität bei 533 eV, zum anderen in der geringeren Intensität der Si 2p-Photoemission, die von SiO₂ herrührt. Eine Messung des O 1s Peaks an einem anderen, etwa 1 mm entfernten Ort derselben Probe (gestrichelte gelbe Linie) zeigt weiter, dass der Abtrag von Sauerstoff nicht homogen von statten geht. Aus den XPS-Messungen der Probe, deren thermische Behandlung unmittelbar nach Erreichen des RAS-Minimums (t_2) beendet wurde, geht hervor, dass zu diesem Zeitpunkt die thermische Deoxidation tatsächlich abgeschlossen ist, da alle Sauerstoff indizierenden Signale fehlen. Es ist davon auszugehen, dass der schwache Anstieg ab Minute 10 erneut einer Instabilität der Messoptik geschuldet ist.

Eine weitere Bestätigung, dass das RAS-Signal unmittelbar mit der Sauerstoffentfernung zusammenhängt, liefert die RAS-Transiente einer nasschemisch vorbehandelten Probe deren thermische Behandlung etwa 1 min vor Erreichen des Minimums beendet wurde (t_{1B}). Aus deren zugehörigen XPS-Spektren ist ersichtlich, dass die Sauerstoffentfernung tatsächlich unmittelbar vor dem Abschluss stand. So ist noch eine schwache O 1s-Photoemissionslinie bei 532.2 eV detektierbar, mit SiO₂ verknüpfte Si 2p Photoemission hingegen nicht mehr. Das um etwa 1 eV tiefer liegende Maximum des O 1s-Peaks weist darauf hin, dass der Restsauerstoff in substöchiometrischem SiO_x ($x < 2$) gebunden ist, welches für grenzflächennahe Bereiche typisch ist [171,172]. Es ist zu erwähnen, dass durch Peakdekonvolution dieselbe Komponente auch in den anderen O 1s-Spektren ersichtlich wird und für die leichte Asymmetrie der O 1s-Peaks verantwortlich ist.

Im Folgenden wird die Oberflächenmorphologie von verschiedenen weit fortgeschritten Deoxidationsprozessen mit Raumtemperatur-RA-Spektren korreliert. Abbildung 3.6(d) zeigt, dass die Oberfläche vor der thermischen Behandlung mit Höhendifferenzen von maximal 2 nm sehr glatt ist. Im Gegensatz dazu weist die teilweise deoxidierte Probe (t_1 mit 5:30 min thermischer Behandlung bei 1000 °C) eine markante Oberflächenmorphologie auf. Diese ist charakterisiert von Gräben mit einer Tiefe von stets 5–7 nm in einer ansonsten glatten Umgebung, wobei schmälere Gräben vermeintlich weniger tief sind als breite (vgl. Höhenprofil von Abbildung 3.6 (a)). Es liegt nahe, dass alle Gräben tatsächlich etwa gleich tief sind und diese Erscheinung dem endlichen Radius der AFM-Spitze (~10 nm) geschuldet ist.

Es ist bekannt, dass der Abtrag von SiO₂ in Form flüchtiger Si-O-Spezies stattfindet [190–192], welche sich an der Si/SiO₂-Grenzfläche gemäß der Reaktionsgleichung $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{s}) \rightarrow 2\text{SiO}(\text{g})$ bilden und durch die Oxidschicht an die Oberfläche diffundieren. Dadurch entstehen Hohlräume an der Grenzfläche, von welchen ausgehend die Deoxidation beschleunigt stattfindet [190,192–194]. Das Wachsen der Hohlräume führt dazu, dass lokal die Si-Oberfläche freigelegt wird. In Anbetracht dessen lässt sich schließen, dass es sich bei den hier beobachteten Gräben um (vormals) sauerstofffreie⁶ Bereiche handelt. Die teilweise Freilegung der Si-Oberfläche ist in guter Übereinstimmung mit dem einsetzenden Wandel des RAS-Signals (vgl. Transiente in Abbildung 3.5(a)). Dieser Wandel ist auch im RT-RA-Spektrum derselben Probe zu sehen (Abbildung 3.5(e)), welches dieselben Signaturen einer vollständig deoxidierten Probe (t_2) in geringerer Ausprägung aufweist. Ähnlich verhält es sich mit der fast vollständig deoxidierten Probe (t_{1B}), deren RA-Spektrum und Morphologie sich nur kaum von dem der sauerstofffreien Probe (t_2) unterscheiden.

⁶ Es ist davon auszugehen, dass sich in der Zeit vor der Messung an den exponierten Stellen wiederum ein Oxid gebildet hat, was jedoch deutlich dünner als das ursprüngliche Oxid sein wird.

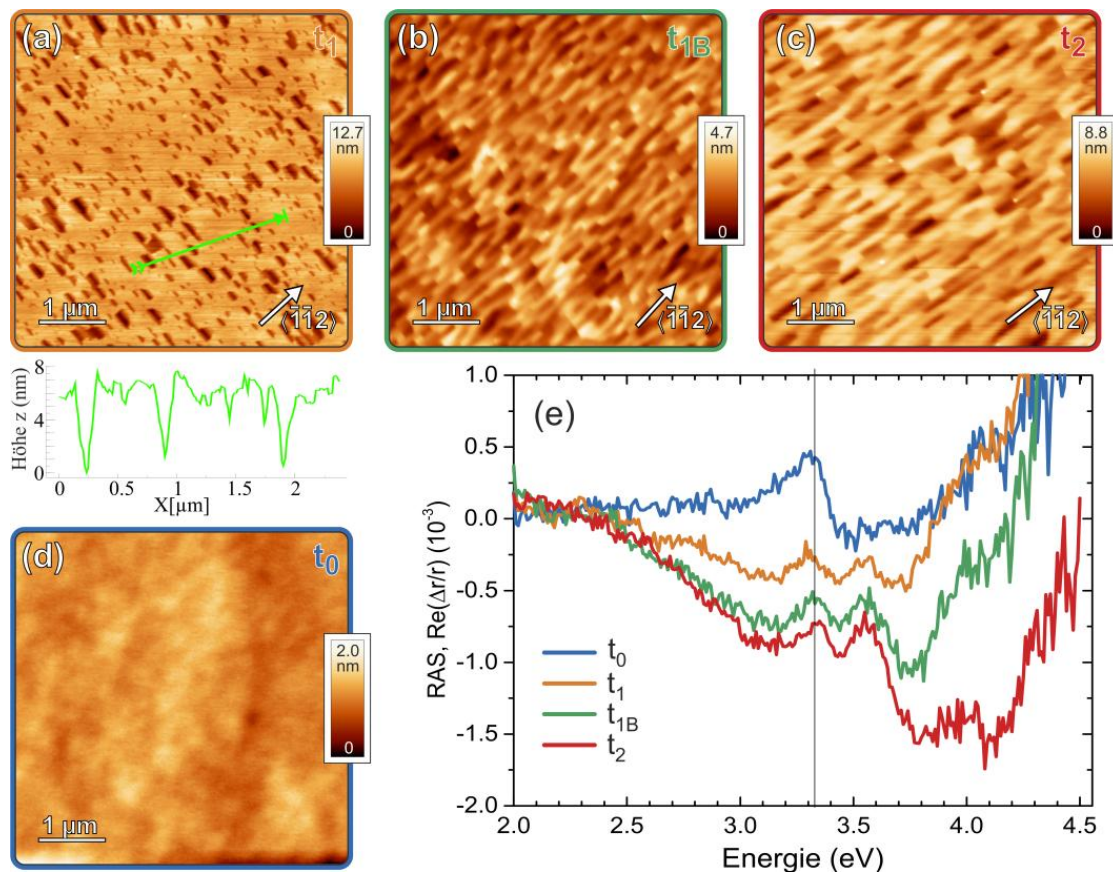


Abbildung 3.6: (a – c) AFM Aufnahmen von Si(111)6° <-1-12> nach verschieden weit fortgeschrittenen Deoxidationsprozessen. (d) Oberfläche von unbehandeltem Si(111)6° <-1-12> (e) Zugehörige bei RT aufgenommene RA Spektren. Es handelt sich um dieselben Proben wie in Abbildung 3.5.

Somit lässt sich festhalten, dass RAS es erlaubt, die thermische Deoxidation von Si(111)6° <-1-12> selbst bei hohen Temperaturen von 1000 °C in-situ zu beobachten.

3.2.2 Deoxidation von Si(111)3° <-1-12>

Des Weiteren wurde geprüft, ob RAS geeignet ist, auch die Deoxidation von Si-Substraten mit einer niedrigeren Fehlorientierung, d. h. 3° in <-1-12>, in-situ zu beobachten. Dafür wurden Transienten bei 3.75 eV während der thermischen Deoxidation bei 1000 °C aufgenommen. Als Referenz dient eine 6°-fehlorientierte Probe. Vor dem Prozess wurden beide Substrate nass-chemisch geätzt (RCA 1 + BOE + RCA 2) und im Stickstoffschränk (bis zu einen Monat) gelagert.

Wie in Abbildung 3.7(a) ersichtlich, stimmen die (bei RT gemessenen) RA-Spektren für 3° (dicke Linie) und 6° Fehlorientierung (dünne Linie) sowohl vor als auch nach der thermischen Deoxidation qualitativ überein. Indessen unterscheiden sich die Spektren hinsichtlich der Intensität etwa um Faktor 2, wie es aus Vorarbeiten von A. Paszuk [1] und für ein stufeninduziertes Signal zu erwarten ist. Abbildung 3.7(b) zeigt die Transienten, die während der thermischen Deoxidation aufgenommen wurden. Auch hier unterscheidet sich die 3°-fehlorientierte Probe nur quantitativ von der 6°-fehlorientierten. In beiden Fällen beginnt das RA-Signal nach knapp einer Minute bei 1000 °C zu fallen und erreicht nach gut einer weiteren Minute ein zeitlich

weitestgehend stabiles Minimum.⁷ Auch hier beträgt der Unterschied zwischen den (bei 1000 °C gemessenen) Minimawerten rund Faktor 2.

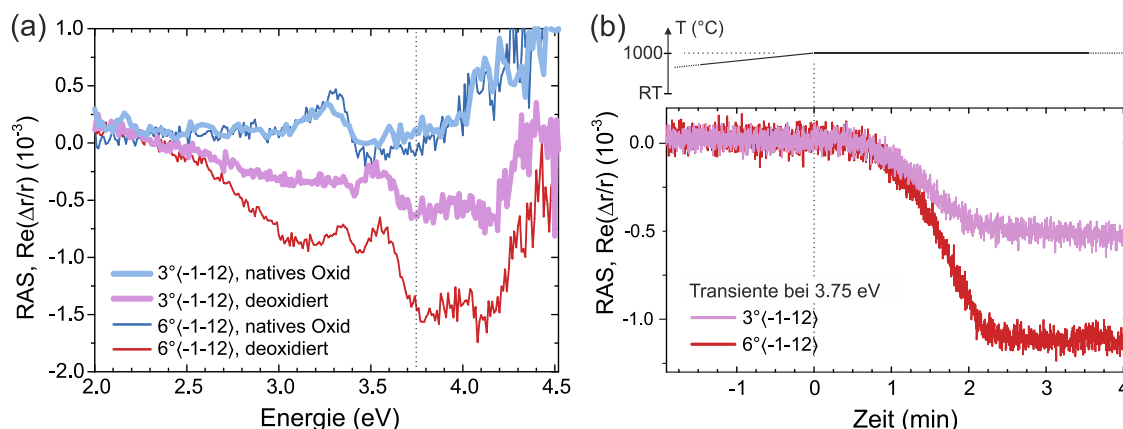


Abbildung 3.7: (a) RA-Spektren von verschieden stark fehlorientierte Si(111)-Proben vor und nach thermischer Deoxidation bei 1000 °C in 950 mbar H₂-Atmosphäre. (b) RA-Transienten während der thermischen Deoxidation.

Aus der hohen qualitativen Übereinstimmung zwischen 3°- und 6°-Fehlorientierung sowie der adäquaten Skalierung der Signalstärke mit der Fehlorientierungsstärke, lässt sich schlussfolgern, dass RAS es auch erlaubt, die thermische Deoxidation von weniger stark fehlorientierten Si(111)-Substraten in-situ zu beobachten. Dies stellt einen Vorteil gegenüber (100)-orientiertem Si dar. Hier beruht die in-situ Kontrolle der Deoxidation auf einem Ungleichgewicht verschieden rekonstruierter Terrassen. Dieses Ungleichgewicht ist jedoch für schwache Fehlorientierungen nicht gegeben, weshalb die in-situ Kontrolle der thermischen Deoxidation bisher nur für 6°-fehlorientiertes Si(100) demonstriert wurde [184]. Im Unterschied dazu geht das RAS-Signal bei (111)-Substraten mit (-1-12)-Orientierung, wie eingangs beschrieben, allein aus Stufen hervor und skaliert entsprechend mit Anzahl derer. Um mehr über den genauen Ursprung der RAS-Signale zu lernen, wären Experimente mit alternativen Trägergasen (z. B. N₂ oder Ar) und einer eingehenden Untersuchung, die FTIR zur Untersuchung der H-Termination von Terrassen und Stufen involviert, erstrebenswert und zielführend.

3.2.3 Deoxidation von Si(111)6° (-11-2)

Darüber hinaus wurden vorläufige Experimente durchgeführt, um zu prüfen, ob RAS auch geeignet ist, um die thermische Deoxidation von Si(111) mit Fehlorientierungsrichtung in (-11-2) in-situ zu beobachten. Die wesentlichen Befunde sollen hier ohne Darstellung der Daten kurz beschrieben werden. In Analogie zu Si(111)6°(-1-12), unterscheiden sich RT-Spektren von Proben mit und ohne Oxid voneinander, wobei das sich am stärksten wandelnde Feature bei 3,75 eV für RT bzw. 3,5 eV bei 1000 °C befindet. Jedoch fällt der Unterschied für die (-11-2)-Fehlorientierung insgesamt geringer aus, was die in-situ Kontrolle erschwert und in Fällen sich wesentlich verändernder Basislinien praktisch unmöglich macht. Nichtsdestoweniger gelangen Deoxidationsexperimente mit ähnlichen zeitlichen Änderungen der RAS-Signale. Damit erscheint eine nähere Untersuchung, die eine Korrelation zu XPS-Daten einschließt, trotz der schwachen Signale vielversprechend.

⁷ Es fällt auf, dass die Deoxidationszeiten der nasschemisch-präparierten Proben deutlich geringer ausfällt als die der ungeätzten Substrate aus Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5. Dies wird zum einen an einer geringeren Oxiddicke liegen, zum anderen spielen die Bedingungen der Oxidentstehung für die thermische Stabilität eine entscheidende Rolle [11,13].

3.3 Kapitelzusammenfassung

Es wurde die thermische Deoxidation von Si(111) in H_2 -Atmosphäre und die dabei entstehende Oberfläche eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass eine 30-minütige thermische Behandlung bei $1000^\circ C$ für eine vollständige Entfernung von Sauerstoff und anderer Kontaminationen wie Kohlenstoff geeignet ist. Die dabei resultierende Oberfläche weist eine wohlgeordnete (1×1) -rekonstruierte Oberfläche mit Monohydrid-Terminierung an den Terrassen auf. Damit unterscheidet sie sich wesentlich von einer in UHV präparierten Oberfläche, welche unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen zu (7×7) rekonstruiert. Die Oberfläche von nominell exakt orientiertem Si(111) ist über mehrere μm^2 nahezu atomar glatt, während sie bei 6° -Fehlorientierung zu ausgeprägtem Stepbunching neigt.

Des Weiteren wurde demonstriert, dass RAS geeignet ist, die thermische Deoxidation von fehlorientierten Si(111)-Substraten in-situ zu beobachten. Hierfür wurden bei Si(111) 6° $\langle -1-12 \rangle$ RA-Spektren bzw. -Transienten mit XPS- und AFM-Daten korreliert, wobei Zeitpunkte mit signifikanten Änderungen des RA-Signals während der thermischen Behandlung gewählt wurden. Mit Hilfe von in-situ RAS konnte gezeigt werden, dass die erforderliche Dauer für die Oxidentfernung für unbehandelte Proben tatsächlich weniger als 12 Minuten beträgt und eine nasschemische Vorbehandlung die Dauer auf weniger als 3 Minuten reduziert, selbst wenn diese mehrere Wochen zurückliegt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass auch schwächer fehlorientierte Substrate, d. h. 3° in $\langle -1-12 \rangle$, gleichermaßen gut untersucht werden können. Die Untersuchung von Substraten mit Fehlorientierung in die Gegenrichtung, d. h. 6° $\langle 11-2 \rangle$, erscheint zwar möglich, aufgrund schwächerer RA-Signale jedoch wesentlich anspruchsvoller. Für ein besseres Verständnis des exakten Signalursprungs ist eine detaillierte Untersuchung der Stufeninformation auf atomarer Skala erstrebenswert.

4 GaP/Si(111)-Heterosubstrate

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Heteroepitaxie von GaP-Pufferschichten auf Si(111) für das anschließende Wachstum von III-V-Nanodrahtstrukturen. Durch den Gebrauch solcher Pufferschichten können einige Schwierigkeiten, die beim direkten Wachstum von III-V-Nanodrähten auf Si vorliegen, umgangen werden. Dazu gehört die starke chemische Wechselwirkung zwischen Au und Si [195,196], welche sowohl zu unbeabsichtigter Dotierung der Nanodrähte mit Si führen kann als auch tiefe Störstellen in Si durch Eindiffusion von Au hervorrufen kann. Des Weiteren stellen abrupte Grenzflächen zu Si [195,197] und eine reproduzierbare, adäquate Substratvorbehandlung eine große Herausforderung dar [198,199].

Zunächst werden Ergebnisse zur Kontrolle der Polarität der GaP-Epischicht vorgestellt. Diese fußen auf einer engen experimentellen Zusammenarbeit mit A. Paszuk und W. Zhao, und wurden unter Federführung von A. Paszuk in Ref. [180] veröffentlicht. Im Anschluss wird der Einfluss der Substratorientierung und Si-Oberflächenmodifikation auf die Morphologie der GaP-Epischicht behandelt. Des Weiteren werden Voruntersuchungen zur Entstehung von Rotationszwillingen vorgestellt, an welchen Christian Koppka später in seinen Arbeiten anknüpft [3,200]. Wie in Kapitel 6 im Detail beschrieben – üben Rotationszwillinge einen massiven Einfluss auf anschließendes Nanodrahtwachstum aus.

4.1 Kontrolle der Polarität von GaP auf Si(111)

III-V-Nanodrähte wachsen bevorzugt in die [111]B-Richtung. Da für die meisten Anwendungen senkrecht zur Substratoberfläche stehende Nanodrähte erforderlich sind, ist GaP(111) mit B-Typ Polarität von Nöten. Patel et al. demonstrierten bereits 1987 an Hand von GaAs auf Si(111), dass je nach Zustand der Si(111) Oberfläche vor der Heteroepitaxie A- oder B-polares III-V-Material aufwächst [201].

Eine zerstörungsfreie Feststellung der Polarität von GaP(111) ist mittels LEED möglich: Abbildung 4.1(e) und (f) zeigen LEED-Aufnahmen von GaP(111)A und GaP(111)B nach thermischer Deoxidation in H₂-Atmosphäre (650 °C, 15 min, 100 mbar, TBP-Gegenstabilisierung) und anschließendem Ausheizen zur Desorption von überschüssigen Phosphor-Spezies (420 °C, 10 min, ohne TBP-Angebot). Es ist zu sehen, dass die Beugungsmuster von A-Typ und B-Typ jeweils eine 3-zählige Symmetrie besitzen und sich voneinander unterscheiden. Während GaP(111)A Beugungsreflexe zweiter Ordnung aufweist (mit einem schwarzen Kreis markiert), welche eine (2×2)-rekonstruierte Oberfläche anzeigen, weist GaP(111)B ausschließlich Reflexe erster Ordnung auf.

Von in UHV präpariertem GaP(111)A ist bekannt, dass es (2×2) rekonstruiert [202,203]. Dabei fehlt in der obersten Doppellage – in Analogie zu GaAs(111)A (2×2) [204] – jedes vierte Gruppe-III-Atom [205,206]. Die übrigen Gruppe-III-Atome rehybridisieren von sp³- zu sp²-Orbitalen; die Gruppe-V-Atome in der unteren Atomlage sind nach außen verschoben. Es liegt nahe, dass die hier studierte GaP(111)A-Oberfläche dieselbe Rekonstruktion aufweist – mit dem Unterschied, dass Wasserstoff möglicherweise offene Bindungen absättigt und die Rehybridisierung abwandelt. Bezüglich der Oberflächenrekonstruktion von GaP(111)B verhält es sich komplexer. So wird für UHV-präpariertes GaP(111)B in einigen Studien mittels LEED eine (1×1)-Oberflächenrekonstruktion festgestellt [207–209], während andere Arbeiten mittels LEED und STM deutlich komplexere Oberflächen beobachten [202,210]. Im Falle der hier untersuchten GaP(111)B-Oberfläche weisen LEED-Aufnahmen zwar auf eine (1×1)-Rekonstruktion hin (vgl.

Abbildung 4.1(f)), jedoch offenbaren STM-Untersuchungen von W. Zhao, dass die Oberfläche lokal $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - oder (4×2) -rekonstruiert ist und keine Fernordnung besitzt [2]. Nichtsdestoweniger ist es dank der ausgeprägten Unterschiede im Beugungsmuster möglich, GaP(111)A und GaP(111)B via LEED eindeutig voneinander zu unterscheiden.

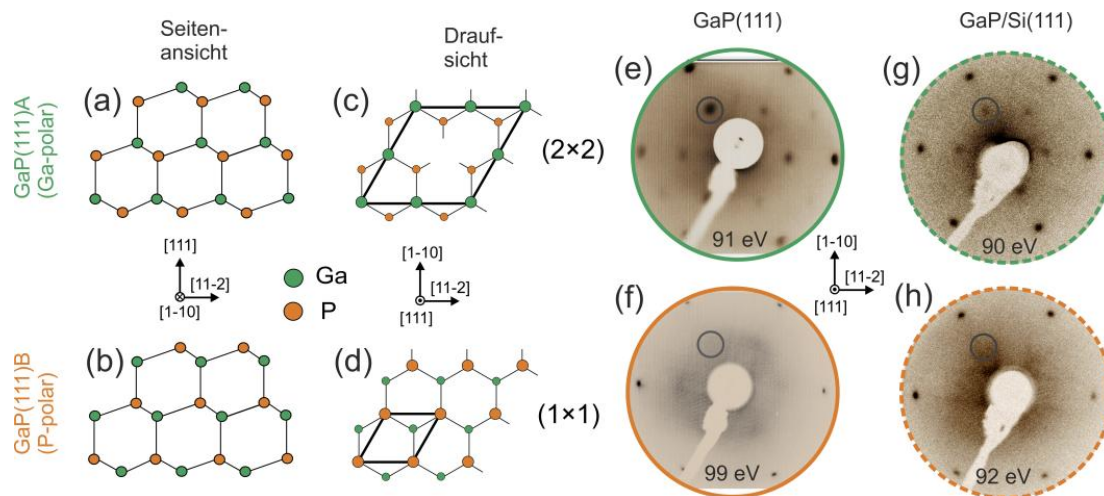


Abbildung 4.1: (a) und (b) illustrieren Seitenansichten von GaP(111)A bzw. GaP(111)B. (c) und (d) zeigen Draufsichten der verschiedenen rekonstruierten Oberflächen mit einer (2×2) -Rekonstruktion für GaP(111)A und einer (1×1) -Rekonstruktion für GaP(111)B. (e) und (f) zeigen LEED-Aufnahmen von GaP(111) mit A- bzw. B-Polarität. LEED-Aufnahmen von GaP/Si(111)-Heterosubstraten ohne (g) bzw. mit (h) As-Terminierung, welche eine (2×2) bzw. (1×1) -Rekonstruktion zu erkennen geben. Abbildung gemäß Ref. [180].

Abbildung 4.1(g) zeigt das Beugungsmuster einer auf Si(111) gewachsenen GaP-Schicht. Diese wurde über einen zweistufigen Prozess mit Nukleation bei tiefer Temperatur (420°C , $V/\text{III} = 200$, 30 min, 50 mbar) und nachfolgendem Wachstum bei erhöhter Temperatur (660°C , $V/\text{III} = 400$, 30 min, 50 mbar) hergestellt. Es ist eine klare (2×2) -Symmetrie zu sehen. Aus dem Vergleich mit den oben beschriebenen Experimenten an GaP(111), lässt sich eindeutig schließen, dass die GaP-Epischicht A-Typ (Ga-polar) ist. Unter Annahme einer abrupten Grenzfläche und einer idealen Abfolge von Ga- und P-Schichten (vgl. Abbildung 4.1(a)) kann man darauf schließen, dass das Wachstum mit Phosphor beginnt (d.h. Si-Si-P-Ga-P...P-Ga). Um die Polarität zu invertieren müsste das Wachstum mit Gallium beginnen (ohne dass Si-Atome substituiert würden). Versuche, dies umzusetzen, führten allerdings ebenso zu (2×2) -rekonstruierten Oberflächen, d. h. GaP(111)A. An Stelle dessen wurde ein anderer Ansatz mit dem Einsatz einer TBAs-Vorbehandlung der Si-Oberfläche verfolgt. Es ist bekannt, dass die Exposition von Si(111) zu Arsen zu einem Austausch der obersten Si-Atome mit As-Atomen führt [211,212], was zu einer Monolage Arsen führen sollte [213]. In Analogie zum heteroepitaktischen Wachstum von GaAs auf Si(111) [201], sollte Ga zuerst an die As-terminierte Oberfläche binden, und so zu V-polarem Material (GaP(111)B) führen. Um die Si(111)-Oberfläche mit As zu terminieren, wurde thermisch deoxidiertes Si(111) (vgl. Kapitel 3.1) unter Angebot von TBAs bei 670°C für 10 Minuten ausgeheizt und bei 420°C für weitere 10 Minuten ohne TBA getempert, um überschüssige TBAs-Fragmente zu desorbieren.

FTIR-Messungen in ATR-Konfiguration (vgl. Abbildung 4.2(a)) in Verbindung mit XPS-Spektren (hier nicht gezeigt) bestätigen den Erfolg einer vollständigen As-Terminierung. Nach der Deoxidation (blau) zeigt ein starkes Absorptionsband bei 2083.5 cm^{-1} die Präsenz von

Monohydriden (Si-H) an, die senkrecht orientiert und an die obersten Si-Atome gebunden sind; die Schulter bei knapp 2090 cm^{-1} lässt sich Wasserstoff, der an Stufenkanten gebunden ist, zuordnen (vgl. Abbildung 3.2). Nach der Behandlung mit TBAs hingegen fehlen diese Bänder, was eine vollständige Substitution der obersten Si-Atome mit As anzeigt. LEED bestätigt die hierfür zu erwartende (1×1) -Rekonstruktion (vgl. [213] und Abbildung 4.2(b)).

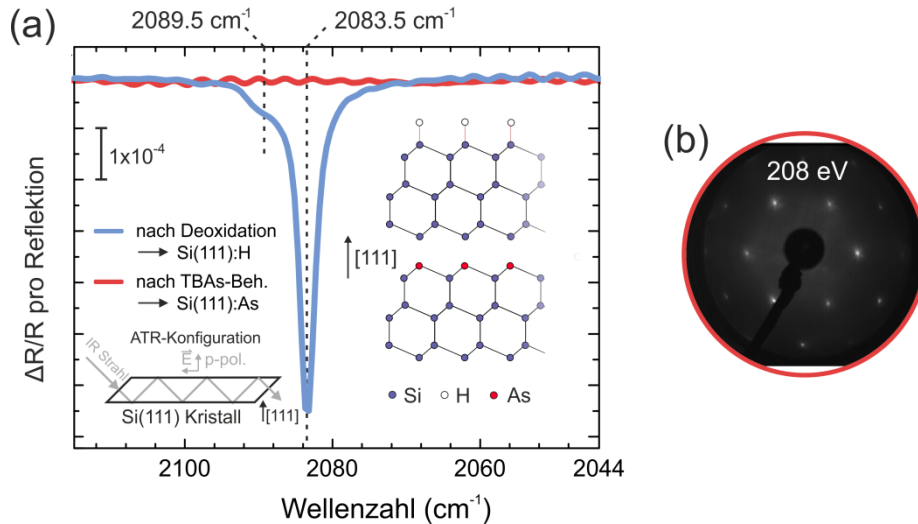


Abbildung 4.2: (a) FTIR-Absorptionsspektren von Si(111) 6° mit p-polarisiertem Licht: (blau) nach thermischer Deoxidation bei 1000°C in H_2 , welche zu H-Terminierung der Si-Oberfläche führt und (rot) nach zusätzlicher TBAs Behandlung, die in einer vollständigen (substitutionellen) As-Terminierung resultiert. Mit s-Polarisierung sind keine Peaks detektierbar. (b) LEED-Beugungsmuster von Si(111):As.

Im Anschluss an die As-Terminierung wurde GaP mit denselben Parametern gewachsen wie bei H-terminiertem Si(111). Abbildung 4.1(h) zeigt das zugehörige LEED-Beugungsmuster. Dieses weist, in Analogie zu deoxidiertem GaP(111)B (vgl. Abbildung 4.1(f), ausschließlich helle, scharfe Reflexe erster Ordnung auf. Da die auf diese Weise präparierte Oberfläche deutlich glatter ist als die ohne As-Terminierung (vgl. Abbildung 4.5 im nächsten Kapitel), ist eine Oberflächenaufrauung als Ursache für das Ausbleiben Reflexe höherer Ordnung (insbesondere (2×2)) ausgeschlossen, so dass es sich um B-polares Material handeln muss.

Wachstum von Nanodrähten auf solchen Substraten bestätigt diese Schlussfolgerung. Abbildung 4.3 zeigt GaP-Nanodrähte, die auf verschiedenen Substraten mittels Au-katalysiertem VLS-Modus gewachsen wurden (500°C , 10 min, $\text{V/III} = 10$, $\chi_{\text{TMGa}} = 6.16 \times 10^{-5}$, vgl. Kapitel 5.3). Bei GaP(111)A entstehen überwiegend Nanodrähte, die entweder entlang der Substratoberfläche oder geneigt zu dieser wachsen (Abbildung 4.3(a)). Die wenigen Nanodrähte, die senkrecht nukleieren, besitzen eine markante Morphologie, wie im Inset von Abbildung 4.3(a) zu sehen ist. Diese ist gekennzeichnet von Segmenten 3-zähliger Symmetrie, welche rund alle 300 nm um 60° um die Längsachse rotieren. Aus der Relation mit der Substratorientierung lässt sich schließen, dass es sich um $\{112\}$ -Facetten handelt. Solch ein eher dreieckiger Querschnitt ist typisch für in $[111]$ A-Richtung gewachsene Nanodrähte [214]. Die Rotation geht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einzelne Stapelfehler an der jeweiligen Position zurück [106]. Im Gegensatz zu GaP(111)A nukleieren fast alle Nanodrähte auf GaP(111)B senkrecht zur Oberfläche (vgl. Abbildung 4.3(b)). Darüber hinaus unterscheidet sich deren Morphologie wesentlich. Sie weisen einen hexagonalen Querschnitt mit $\{112\}$ -Facetten auf. Im Gegensatz zu den $[111]$ A-Nanodrähten und deren glatten Facetten, ist die Oberfläche der $[111]$ B-Nanodrähte leicht geriffelt, was auf eine Vielzahl von

Stapelfehlern hinweist [106,129]. Das Nanodrahtwachstum auf GaP/Si-Heterosubstraten mit As-Terminierung (Abbildung 4.3(c)) ähnelt dem auf GaP(111)B sehr. So stellen trotz der vergleichsweise rauen Substratoberfläche senkrechte Nanodrähte mit über 70% Anteil die Mehrheit der beobachteten Nanodrahttypen dar, welche zudem dieselbe Morphologie wie besitzen wie es bei GaP(111)B der Fall ist. Andere Nanodrahttypen sind nicht etwa Ursache einer (111)A-Polarität, sondern gehen auf Rotationszwillinge in der GaP-Schicht zurück, wie in Kapitel 6 später ausführlich behandelt wird. Somit bestätigen die Nanodrahtexperimente eindeutig die B-Polarität der GaP-Heteroschicht bei Einsatz einer As-Terminierung. Nanodrahtwachstum auf GaP/Si ohne As-Terminierung hingegen führt, wenn überhaupt, zu Nanodrähten, die entlang der Nanodrahtoberfläche wachsen. Jedoch, lässt sich aus dem Experiment nicht eindeutig schließen, ob das der Polarität oder der sehr rauen Oberfläche (vgl. Abbildung 4.5(a) in Kapitel 4.2) geschuldet ist, weshalb die Ergebnisse hier nicht gezeigt sind.

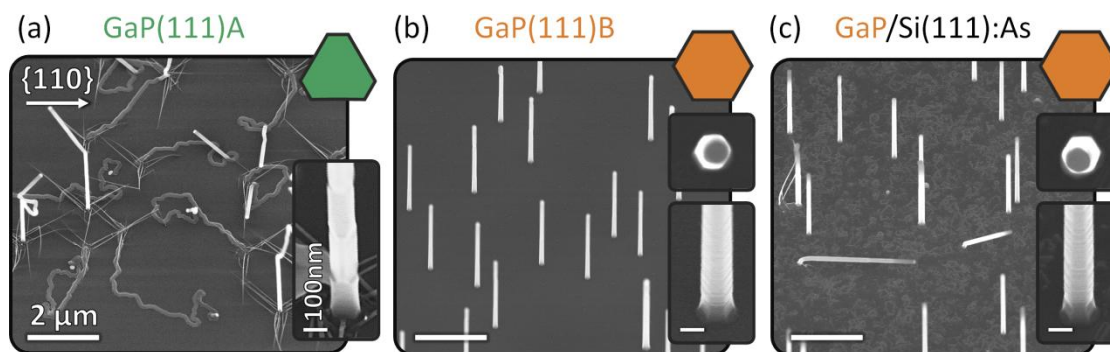


Abbildung 4.3: Au-VLS-gewachsene GaP-Nanodrähte auf verschiedenen Substraten: (a) GaP(111)A, (b) GaP(111)B, (c) GaP auf As-terminiertem Si(111)3°(11-2). Mit Ausnahme der Draufsichten in (b) und (c) erfolgten die Aufnahmen unter 30°-Verkipfung. Orientierung und Maßstab entsprechen den Angaben in (a). Die farbigen Sechsecke geben den jeweiligen Nanodrahtquerschnitt schematisch wieder.

Es ist wichtig anzumerken, dass trotz der B-Typ-Polarität bei GaP auf Si(111):As nicht zwangsläufig von einer abrupten Grenzfläche ausgegangen werden darf. So könnte es an der Si(111):As-GaP Grenzfläche zu Durchmischung kommen. Bei GaAs auf Si beispielsweise, ist eine Durchmischung energetisch begünstigt [215,216].

4.2 Morphologie und Rotationszwillinge von bzw. in GaP/Si(111)

Es ist zu erwarten, dass Kristalldefekte in der GaP-Epischicht und raue Oberflächen einen negativen Einfluss sowohl auf die optoelektronischen Eigenschaften der Schicht als auch auf nachfolgendes Nanodrahtwachstum haben. Daher ist die Untersuchung und Vermeidung von Kristalldefekten sowie die Herstellung glatter Oberflächen von großer Bedeutung.

Einen weit verbreiteten Kristalldefekt bei der Heteroepitaxie von III-V-Halbleitern auf Si(111) stellen sogenannte Rotationszwillinge dar [199,200,217,218]. Diese beschreiben eine 60°- bzw. 180°-Rotation des Gitters um die [111]-Oberflächennormale des Substrats (vgl. Abbildung 4.7). Um zu prüfen, ob die GaP-Schicht aus Abbildung 4.1(h) Rotationszwillinge aufweist, wurde diese und zwillingsfreies GaP(111)B als Referenz mittels LEED bei verschiedenen Elektronenenergien untersucht. Die in Abbildung 4.4(a) gezeigte GaP(111)B-Referenz weist eine klare 3-zählige Symmetrie auf, wie sie für zwillingsfreie (111)-Oberflächen mit kubisch flächenzentriertem (FCC) Gitter zu erwarten ist. Die Epischicht hingegen zeigt zusätzliche Reflexe bzw. Reflexe erhöhter

Intensität bei 60°-Rotation (in Abbildung 4.4(b) mit Kreisen markiert). Diese belegen die Präsenz von Rotationszwillingen, welche sich an der Oberfläche der GaP-Epischicht zeigen. Dasselbe Ergebnis liefern LEED-Messungen (hier nicht gezeigt) von GaP(111)A und GaP/Si(111):H, d. h. auch die A-polare Epischicht aus Abbildung 4.1(g) weist Rotationszwillinge an der Oberfläche auf.

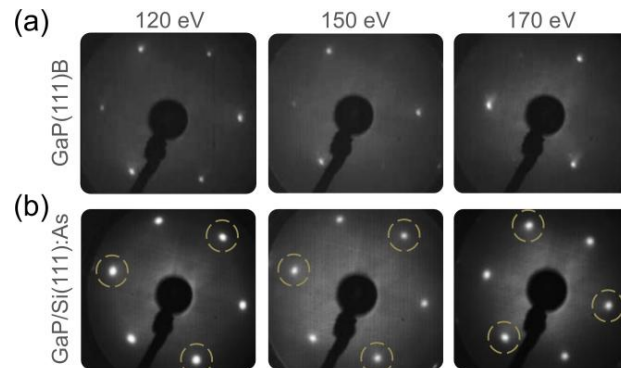


Abbildung 4.4: LEED-Beugungsmuster sauerstofffreier GaP-Oberflächen mit (1x1)-Oberflächenrekonstruktion: (a) GaP(111)B und (b) GaP/Si(111):As. GaP(111)B weist eine 3-zählige Symmetrie auf wie es für zwillingfreie (111)-Oberflächen mit FCC-Gitter zu erwarten ist. Die GaP-Epischicht weist zusätzliche bzw. verstärkte Reflexe (mit Kreisen markiert) auf, welche auf Rotationszwillinge zurückzuführen sind.

Abbildung 4.5 zeigt AFM Aufnahmen von verschiedenen GaP/Si(111)-Substraten. In (a) und (b) sind die Oberflächenmorphologien der Proben aus Abbildung 4.1(g) und (h) zu sehen, d. h. einer A-Typ- und einer B-Typ-polaren Schicht. Es fällt auf, dass sich sowohl die Morphologie als auch die Rauheit deutlich voneinander unterscheiden. Die Oberfläche der bei GaP(111)A-Schicht auf Si(111):H ist von Gräben durchzogen, welche teils weiter über 10 nm tief sind und keine (kristallographische) Vorzugsrichtung aufzeigen. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Gräben die Oberfläche in zwei verschiedene Domänen aufteilt, welche ein verflochtenes Netzwerk bilden. In Anbetracht dessen und der obigen LEED-Ergebnisse, lässt sich schließen, dass es sich hierbei um Rotationszwillingsdomänen handelt, welche von tiefen, ungerichteten Zwillingsgrenzen voneinander getrennt sind. Im Gegensatz dazu verlaufen die Konturen, die in der B-Typ polaren Schicht erkennbar sind, vornehmlich entlang gewisser kristallographischer Richtungen – insbesondere $\langle 110 \rangle$. Die oben diskutierten LEED-Messungen legen nahe, dass es sich auch hier um Zwillingsgrenzen handelt. Darüber hinaus fallen die Höhenunterschiede deutlich geringer aus, wodurch die RMS-Rauheit der B-polaren Schicht mit 2.9 nm wesentlich kleiner ist als die der A-polaren mit 4.9 nm. Experimente mit homoepitaktischem Wachstum mit vergleichbaren Parametern auf GaP(111)A und GaP(111)B, welche in der Dissertation von W. Zhao vorgestellt sind (Abbildung 16, Ref. [2]), zeigen jeweils eine ähnliche Morphologie und Rauheit. Daher scheinen diese Unterschiede nicht nur unterschiedlichem Verhalten während der Nukleationsphase (bei 420 °C) geschuldet zu sein, sondern auch intrinsischen Ungleichheiten hinsichtlich homoepitaktischem Wachstum auf A- oder B-polaren (111)-Oberflächen, welche bei fortschreitendem Wachstum (bei 660 °C) zum Tragen kommen. Da für das Wachstum von Nano-drähten die A-Polarität wenig relevant ist, befassen sich die weiteren Untersuchungen allein mit heteroepitaktischem GaP(111)B auf As-terminiertem Si(111). Diese adressieren u. a. den Einfluss einer Fehlorientierung des Si(111)-Substrats. Abbildung 4.5:(c) und (d) zeigen GaP auf Si(111) mit 3°-Fehlorientierung in $\langle 11-2 \rangle$ - bzw. $\langle -1-12 \rangle$ -Richtung. Es ist zu sehen, dass durch die Fehlorientierung die Oberfläche deutlich glatter wird und weniger Defekte aufweist, wobei auch die Richtung eine wesentliche Rolle spielt. So ist die Oberfläche bei der $\langle -1-12 \rangle$ -Fehlorientierung mit 1.8 nm noch glatter als die der Gegenrichtung mit 2.1 nm. Darüber hinaus sind, wie auch bei

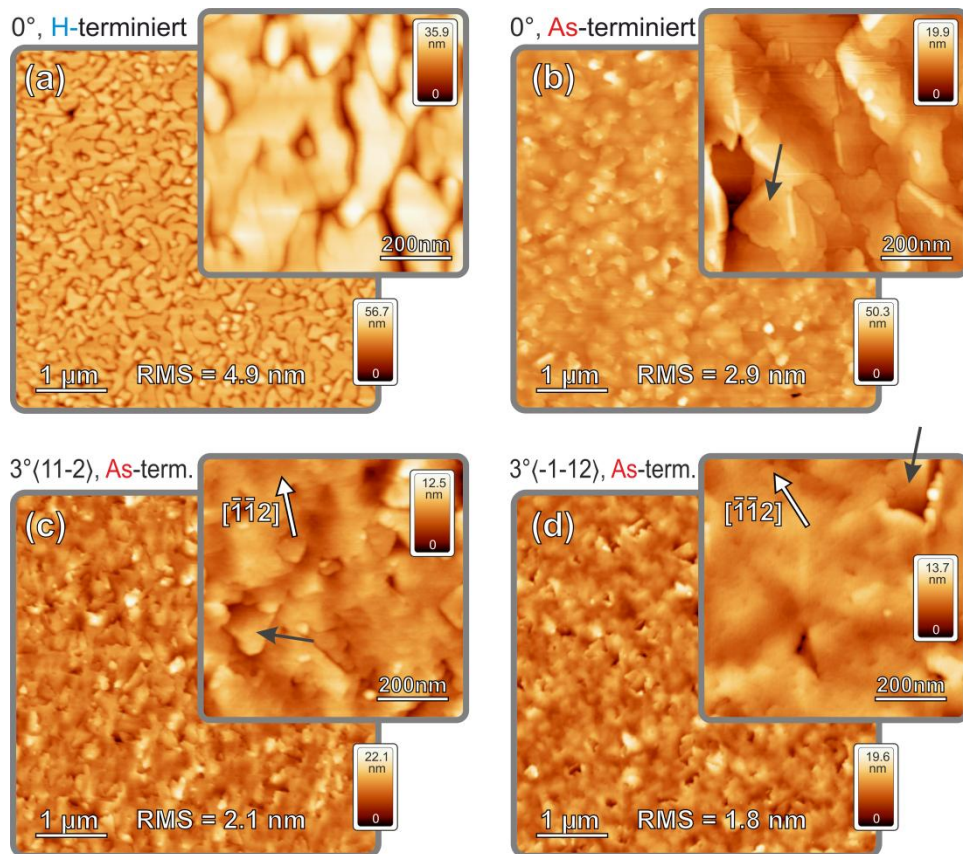


Abbildung 4.5: AFM-Aufnahmen von GaP auf verschiedenen Si(111)-Substraten. Die Präparation der GaP-Schicht erfolgte mit einem 2-Temperatur-Prozess mit den gleichen Parametern für alle Proben (Nukleation bei 420 °C, V/III = 200, 30 min; Fortsetzung bei 660 °C, V/III = 400, 30 min; jeweils in 50 mbar H₂ Atmosphäre). (a) und (b) sind jeweils auf exakten Si(111)-Substraten; (c) und (d) sind auf Si(111) mit 3°-Fehlorientierung in <11-2>- bzw. (-1-12)-Richtung. Durch die H-Terminierung handelt es sich bei (a) um GaP(111)A, während die As-Terminierung bei (b), (c) und (d) GaP(111)B hervorruft. Die schwarzen Pfeile deuten beispielhaft auf Rotationszwillinge.

Si(111)0°:As, gewisse Defektstrukturen zu erkennen, welche sich von ihrer Umgebung vornehmlich entlang von <110>-Richtungen abgrenzen. Angesichts der LEED-Untersuchungen sowie der Anzahl und Form dieser Strukturen, liegt es nahe, dass es sich hierbei um Rotationszwillinge handelt. Weiterführende Untersuchungen von C. Koppka mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie, AFM und REM, welche unmittelbar an die hier vorgestellten Arbeiten anknüpfen, bestätigen diese Vermutung [3,200]. Darüber hinaus konnte C. Koppka über eine Anpassung der Nukleationsbedingungen eine starke Unterdrückung des Zwillingsanteils auf unter 5 vol% erzielen [200]. Die kontrollierte Einstellung des Zwillingsanteils in einem weiten Bereich ermöglichte, wie in Kapitel 6 vorgestellt, eine tiefgehende Analyse des Einflusses von Rotationszwillingen auf nachfolgendes Nanodrahtwachstum.

Abbildung 4.6 stellt TEM-Untersuchungen an GaP-Schichten mit den ursprünglichen (a, c – d) und mit verbesserten Nukleationsbedingungen⁸ (b) gegenüber. Beide Proben weisen Spannungskontraste auf, welche sich in großflächigen Hell-Dunkel-Verläufen äußern und

⁸ von Christian Koppka entwickelt und untersucht.

vornehmlich der Präparation der TEM-Lamelle und nicht dem Wachstum geschuldet sein werden.

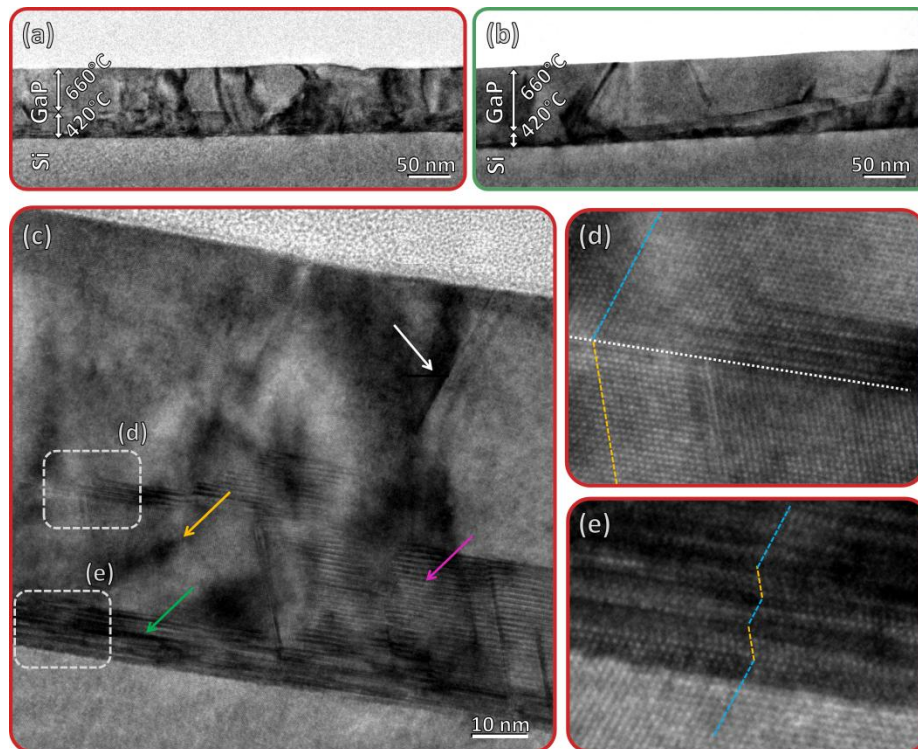


Abbildung 4.6: Repräsentative hochauflösende TEM-Aufnahmen von GaP auf Si(111)3° mit unterschiedlichen Nukleationsbedingungen: (a, c–e) ursprüngliche Parameter wie in Abbildung 1.12(c) (420 °C, 30 min) und (b) verbesserte wie in Abbildung 1.15(g) (420 °C, 15 min, konditionierter Reaktor, von C. Koppka präpariert). (c–e) zeigen in Nahaufnahmen verschiedener typischer Defekte von der Probe aus (a). Die Aufnahmen wurden von Ulrike Bloeck am HZB durchgeführt.

Im Gegensatz dazu, zeigen geradlinige Kontraste entlang gewisser kristallographischer Richtungen die Präsenz von Defekten an. Insbesondere grenzflächennahe Bereiche, also Bereiche die während der Nukleation bei 420 °C entstanden sind, weisen eine Vielzahl an Defekten auf – darunter sehr viele planare Defekte, die parallel zur Grenzfläche sind (siehe z. B. grüner Pfeil in Abbildung 4.6(c)). Daneben gibt es Defekte, die diagonal zur Oberfläche mit einem Winkel von 109° laufen (weißer Pfeil). Beide Erscheinungen deuten auf Stapelfehler hin, welche entweder parallel bzw. diagonal zur Oberfläche laufen [219]. Erstere sind für die Bildung von Rotationszwillingen verantwortlich sofern die Anzahl der Stapelfehler ungerade ist. Ein solcher Rotationszwilling befindet sich an der Stelle, welche mit einem orangenen Pfeil markiert ist. Ein Ausschnitt von diesem ist auch in Abbildung 4.6(d) gezeigt, wobei die weiße Markierung die Zwillingsgrenze (einen Stapelfehler) anzeigt, und die farbigen Linien Zwilling (orange) und Nicht-Zwilling (blau) markieren. Eine gleichartige Kennzeichnung in Abbildung 4.6(e) verdeutlicht die zahlreichen Stapelfehler im Bereich nahe der Grenzfläche zu Si. Die mit Pink indizierten periodischen Muster in Abbildung 4.6(c) weisen auf Bereiche hin, bei welchen sich zwillingsfreie Bereiche und Zwillinge hintereinander befinden [219]. Demgegenüber weist die Schicht mit verbesserter Nukleation (b) wesentlich weniger Defekte auf, was vornehmlich einer Verkürzung der Nukleationsdauer und einer verbesserten Reaktorkonditionierung zu verdanken ist [3]. Dies äußert sich auch in einer glatteren und gleichförmigeren Oberfläche, bei welcher die Rotationszwillinge besser erkennbar sind, wie in AFM-Aufnahmen derselben Probe zu sehen ist

(Abbildung 4.7(g)). Dies erlaubt nun eine nähere Untersuchung der Morphologie von Rotationszwillingen und deren Grenzen zur zwillingsfreien Umgebung.

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse und Untersuchungen wurden im Wesentlichen von C. Koppka gewonnen, sollen aber wegen ihrer hohen Relevanz für Kapitel 6 an dieser Stelle knapp beschrieben werden. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.6(g) offenbarten, dass Rotationszwillingsdomänen (RZDs) relativ zu ihrer Umgebung verkippt sind. Diese Erscheinung begründet sich jedoch nicht in einer etwaigen Rotation des Gitters, sondern in unterschiedlichen Ausprägungen von Kristallfacetten. Während die Oberfläche der zwillingsfreien Umgebung (α -Domäne) parallel zur vizinalen Oberfläche des Si-Substrats verläuft, d. h. 3° verkippt relativ zur $[111]$ -Richtung, handelt es sich bei der Oberfläche der Zwillingsdomäne (β -Domäne) um eine „echte“ (111) -Oberfläche (vgl. (f)). Diese Verkipfung hat zur Folge, dass die genaue Form von Rotationszwillingsgrenzen (RZGs) ortsabhängig ist, was in den Abbildungen (d) und (e) schematisch gezeigt ist. Einen besonders plastischen Eindruck der Rotationszwillinge und deren Grenzen vermittelt die REM-Aufnahme aus Abbildung 4.6(h), welche bei starker Verkipfung der Probe aufgenommen wurde. .

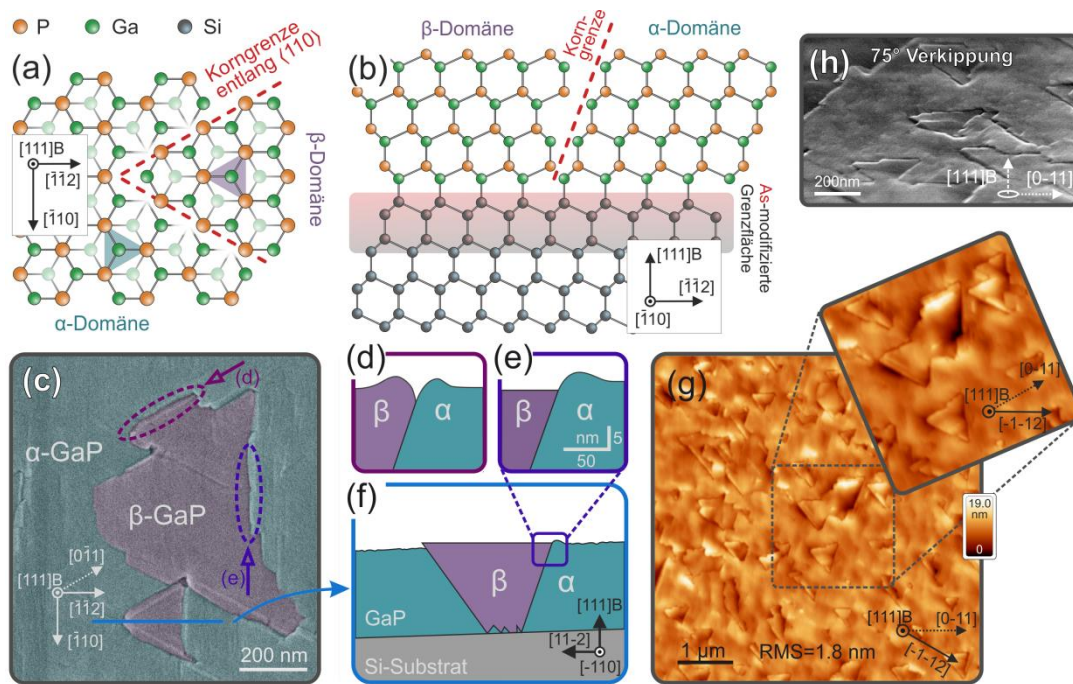


Abbildung 4.7: Schemata und mikroskopische Aufnahmen von GaP(111)B/Si mit Rotationszwillingen (β -GaP) in einer zwillingsfreien Umgebung (α -GaP). Die Gittermodelle in Draufsicht (a) und Seitenansicht entlang $[-110]$ (b) illustrieren plausible Rotationszwillingsgrenzen (RZGs). (c) REM-Aufnahme von mehreren Rotationszwillingsdomänen (RZDs). Die Rotationszwillingsgrenzen verlaufen vorzugsweise entlang $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und besitzen eine ausgeprägte Morphologie, welche über AFM ermittelt wurde (vgl. (g)) und in (d) und (e) für zwei kristallographische Richtungen illustriert ist. Bei (d) hängt die genaue Form wesentlich vom Ort auf der RZG ab, wohingegen sie bei (e) mehr oder minder davon unabhängig ist. (f) Seitenansicht einer RZD. (g) AFM-Aufnahme von GaP auf Si(111) 3° $\langle 11-2 \rangle$ mit verbesserten Nukleationsbedingungen (im Vergleich zur Probe aus Abbildung 4.5(c)). REM-Aufnahmen derselben Probe unter starker Verkipfung (g) vermitteln einen plastischen Eindruck von Rotationszwillingen und deren Grenzen. Die hier gezeigten mikroskopischen Aufnahmen stammen von C. Koppka und von ihm präparierten Proben.

4.3 Kapitelzusammenfassung

Es wurden das Wachstum und die Analyse von GaP/Si(111)-Heterosubstraten für die anschließende Integration von III-V-Nanodrahtstrukturen beschrieben. Von zentraler Bedeutung für erfolgreiches vertikales Nanodrahtwachstum spielt hierbei die Polarität der GaP-Epischicht. So ergab Nanodrahtwachstum auf GaP(111)A-Substraten verschiedene, unkontrollierte, unerwünschte Wachstumsrichtungen, wohingegen bei GaP(111)B die Nanodrähte senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Zur Identifikation der Polarität von GaP-Epischichten wurden zunächst Experimente an GaP(111) verschiedener Polarität durchgeführt. Diese ergaben, dass GaP(111)A nach Deoxidation in H_2 -Atmosphäre LEED-zufolge (2×2) -rekonstruiert ist, wohingegen GaP(111)B eine (1×1) -Rekonstruktion aufweist. Mit Hilfe dieser Referenz wurde festgestellt, dass es möglich ist, die Polarität der Epischicht über die Terminierung der Si-Oberfläche zu kontrollieren: Während H-Terminierung in GaP(111)A resultiert, führt eine As-Terminierung zu GaP(111)B. Nanodrahtwachstum auf GaP/Si(111):As bestätigt die B-Polarität der Epischicht. So liegt zum einen der Anteil senkrechter Nanodrähte bei über 70% (weit höher als auf der GaP(111)A-Referenz) und zum anderen gleicht die Morphologie der senkrechten Nanodrähte derer bei Wachstum auf GaP(111)B.

Mit dem Ziel glattere Oberflächen bei GaP/Si(111)-Substraten zu generieren und hierüber den Anteil von senkrechten Nanodrähten zu erhöhen, wurde die Morphologie von GaP-Epischichten auf verschiedenen Si-Substraten untersucht. Es zeigte sich, dass A-polare GaP-Epischichten, präpariert auf Si(111):H, deutlich rauer sind als B-polare Schichten auf Si(111):As und insgesamt eine andersartige Morphologie aufweisen. Diese ist gekennzeichnet von einem verflochtenen Netzwerk aus Zwillings- und Nicht-Zwillingsdomänen, welche von tiefen Gräben ohne Vorzugsrichtung getrennt sind. Im Gegensatz dazu verlaufen Rotationszwillingsgrenzen bei B-polaren GaP-Epischichten vorzugsweise entlang von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und sind nur wenige Nanometer tief. Durch die Verwendung fehlorientierter Si(111)-Substrate ließ sich der Zwillingsanteil und darüber die Rauheit wesentlich senken. Dabei bewirkte die Verwendung der $\langle -1-12 \rangle$ -Fehlorientierung eine deutlich höhere Senkung als die $\langle 110 \rangle$ -Fehlorientierung. TEM-Analysen offenbarten, dass die Dichte an Kristalldefekten in der Nukleationsschicht besonders hoch ist. Dies zeigte, dass es ratsam ist, vorrangig die Nukleationsbedingungen anzupassen, um die Schichtqualität zu erhöhen. Weiterführende Arbeiten von C. Koppka bestätigen dies und erlaubten, wie in Kapitel 6 vorgestellt wird, den Anteil senkrechter Nanodrähte auf über 97% zu erhöhen.

5 Nanodrahtwachstum auf GaP

In diesem Kapitel werden Experimente zum Nanodrahtwachstum auf GaP(111) vorgestellt. Ein zentrales Ziel dieser Arbeit besteht darin III-V-Nanodrähte hoher morphologischer und kristalliner Güte auf Si zu präparieren. Der hier verfolgte Ansatz basiert auf der Verwendung von GaP-Pufferschichten auf Si(111), deren Wachstum im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde. Für eine sinnvolle Untersuchung des III-V-Nanodrahtwachstums auf solchen GaP/Si(111)-Heterosubstraten bedarf es zunächst Experimente zum Nanodrahtwachstum auf glatten GaP(111) Oberflächen, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden. Das erste Teilkapitel befasst sich mit der Etablierung des Nanodrahtwachstums im Fachgebiet Photovoltaik (FG PV) an der TU-Ilmenau (TU-I), ausgehend von dem erlernten Wissen und Experimenten an der Universität Duisburg-Essen (UDE). Danach werden Experimente zum Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B vorgestellt, welche den Einfluss der Substrat-Fehlorientierung und des Nanodrahtdurchmessers adressieren. Darüber hinaus wird das Wachstum von GaP-Nanodrähten untersucht. Ziel war es, einerseits geeignete Prozessparameter für geradliniges Wachstum in die [111]B-Richtung zu etablieren und andererseits die Kinetik des Wachstums zu verstehen.

5.1 Etablierung der Substratpräparation

Für das Au-katalysierte Wachstum von Nanodrähten gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten die hierfür benötigten Au-Nanopartikel abzuscheiden bzw. zu generieren [220]. Je nach Methode ergeben sich verschiedene Partikelverteilungen hinsichtlich Lage, Größe und Dichte. Eine weit verbreitete einfache Methode ist die Abscheidung aus kolloidalen Lösungen. Diese erlaubt enge Durchmesser- und Dichteverteilungen und geringe bis mittlere Belegungsichten, und wurde in dieser Arbeit für die meisten Experimente genutzt. Für das erfolgreiche epitaktische Wachstum von Nanodrähten spielt die Beschaffenheit der Substratoberfläche, welche sowohl von der Substratvorbehandlung als auch von der Partikelabscheidung abhängt, eine große Rolle.

Im folgenden Kapitel sind Untersuchungen gezeigt, die für die erfolgreiche Etablierung des Nanodrahtwachstums im FG Photovoltaik entscheidend waren. Das etablierte Vorgehen unterscheidet sich teils wesentlich von dem an der UDE erlernten – einerseits aus Gründen eingeschränkter technischer Mittel, andererseits aus mangelnder Reproduzierbarkeit.

5.1.1 Einfluss der Substratreinigung auf das Nanodrahtwachstum

Ein entscheidendes Merkmal um den Erfolg eines Wachstumsprozesses zu beurteilen, ist der Anteil der Nanodrähte, die senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Es zeigt sich, dass die Art der Substratreinigung, der Zustand des Substrates vor der Behandlung und die Au-Partikel-Deposition einen wesentlichen Einfluss darauf haben. Tabelle 5-1 korreliert für das Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B den Erfolg verschiedener Reinigungsmethoden mit dem Ausgangszustand des Substrats.⁹ XPS-Untersuchungen haben ergeben, dass Wafer, welche vom Hersteller in 1×1 cm² große Stücke mittels des Trennlappverfahrens zugesägt wurden, Verunreinigungen von Barium aufweisen. Wafer, hingegen, die vor Ort mit dem Skalpell vereinzelt wurden, sind frei von metallischen Verunreinigungen (es wurden nur O und C neben Ga und P detektiert).

⁹ Wachstum mit V/III = 2.5 und anfangs 450 °C. Eine Beschreibung des genauen Ablaufs befindet sich in Kapitel 5.2

Tabelle 5-1: Anteil senkrechter Nanodrähte für GaP(111)B Substrate mit unterschiedlichem Ausgangszustand und verschiedenen Vorbehandlungen

Reinigungsverfahren (Detaillierte Beschreibung in Kapitel A.1 im Anhang)	Art der Vereinzelung (ausgehend vom ganzen Wafer)	
	Mit Skalpell gespalten	Mit Trennläppverfahren gesägt (mit Ba kontaminiert)
Lösungsmittelreinigung im Ultraschallbad „L1“, „L3“ und „L5“	71 bis 92% (bei 6 Proben) (arithm. Mittel $79.3 \pm 6.5\%$)	26 bis 27% (bei 2 Proben) (arithm. Mittel $26.5 \pm 0.5\%$)
Lösungsmittelreinigung in der Abdampfschale „L6“, „L7“	89 bis über 99% (bei 6 Proben) (arithm. Mittel $95.1 \pm 4.2\%$)	
Reinigung mit Königswasser „K4“	54 bis über 81% (bei 2 Proben) (arithm. Mittel $67.5 \pm 13.5\%$)	91 bis 96% (bei 2 Proben) (arithm. Mittel $93.5 \pm 2.5\%$)

Es zeigt sich, dass für gespaltene Substrate eine Reinigung mit den organischen Lösungsmitteln Aceton und Isopropanol zu sehr erfolgreichem Nanodrahtwachstum mit bis zu über 99% senkrechten Nanodrähten führen kann. Jedoch spielt das exakte Prozedere eine wesentliche Rolle: Während Reinigungsverfahren, welche den Gebrauch von Ultraschall und einen Spülschritt mit Wasser involvieren (L1, L3 und L5)¹⁰ zu relativ stark streuenden Ergebnissen führen, führen Reinigungsabläufe mit Abdampfschalen ohne Wasser (L6 und L7) zu einer hohen Erfolgsquote. Der Grund hierfür wird weniger in der Behandlung selbst, sondern im Handling der Proben während der Behandlung vermutet, da davon ausgegangen werden kann, dass eine Behandlung mit Reinstwasser keine Rückstände hinterlässt. Das Handling kleiner dreieckiger Proben, hingegen, gestaltet sich insbesondere bei Spülschritten schwierig. Dieser Schluss wird bekräftigt durch die hohe Streuung der Ergebnisse selbst bei Proben, die nominell die gleiche Vorbehandlung erfuhren und im selben Wachstumsprozess erstellt wurden. Möglicherweise liegt der stark streuende Anteil senkrechter Drähte bei L1, L2 und L3 auch an einer Verschleppung von Kontaminationen, da hier beim Wechsel von Aceton zu Isopropanol auf einen Spül- oder Trockenschritt verzichtet wurde. Experimente die, die Verwendung kochender Lösungsmittel (L6) und raumtemperierter Lösungsmittel (L7) vergleichen, zeigen keinen Einfluss der Lösungsmitteltemperatur auf den Anteil senkrechter Nanodrähte. Bei zugesägten Substraten führen die untersuchten Lösungsmittelreinigungen nur zu minderen Erfolgen, wie beispielhaft in Abbildung 5.1(b) gezeigt ist.

¹⁰ Details zum Ablauf und den verwendeten Kürzeln befinden sich im Anhang in Kapitel A.1

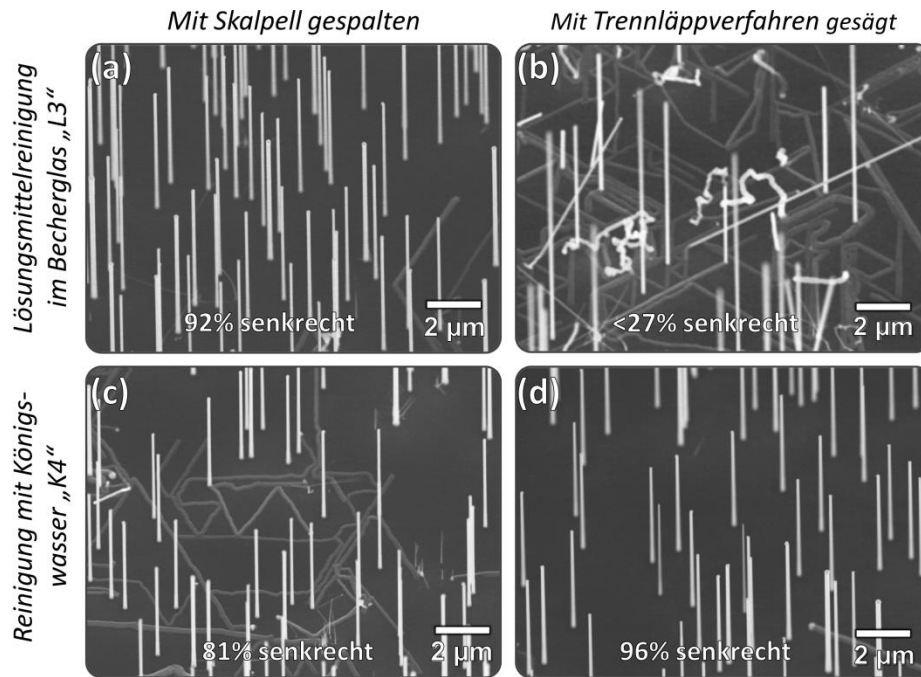


Abbildung 5.1: GaAs-Nanodrähte auf GaP(111)B Substraten mit unterschiedlichem Ausgangszustand und verschiedenen Vorbehandlungen.

Hier sind weniger als 27% der Nanodrähte senkrecht, welche zudem stark in ihrer Länge variieren. Stattdessen wachsen der Großteil der Nanodrähte entlang der Substratoberfläche und ein mittelgroßer Teil in verschiedenste Raumrichtungen. Für dieses Verhalten sind mit großer Wahrscheinlichkeit die Ba-Kontaminationen verantwortlich, welche durch die Lösungsmittelreinigung nicht entfernt werden konnten. Als alternative Vorbehandlung, wurde die Verwendung von (verdünntem) Königswasser untersucht („K4“), von welchem bekannt ist, dass es III-V-Materialien ätzt [221] und eine Vielzahl an Metallen löst [222]. Wie aus Tabelle 5-1 und dem Vergleich von Abbildung 5.1(b) und (d) hervorgeht, ermöglicht die Verwendung von Königswasser bei zugesägten Substraten eine erhebliche Verbesserung beim Nanodrahtwachstum. Bei gespaltenen Substraten, jedoch, verhält es sich umgekehrt (vgl. Abbildung 5.1(a) und (c)). Dies hängt möglicherweise mit der Aufrauung der Oberfläche zusammen, welche bei den mit Königswasser behandelten Proben bei hohen Vergrößerungen im SEM ersichtlich wird (hier nicht gezeigt).

Diese Vorarbeiten zeigen, dass bei der Substratvorbehandlung eine sehr sorgfältige, saubere Arbeitsweise erforderlich ist. Da die besten Ergebnisse mit den Lösungsmittelreinigungen L6 und L7 und gespaltenen Substraten erzielt wurden, wurden diese – wenn nicht anders erwähnt – für alle weiteren Experimente verwendet.

5.1.2 Einfluss der Au-Deposition auf das Nanodrahtwachstum

Für reproduzierbare Wachstumsergebnisse ist eine homogene, reproduzierbare Verteilung der Au-Partikel erforderlich. Neben der Reinigung spielt hierbei auch die Art und Weise der Deposition von kolloidalen Au-Partikeln eine wesentliche Rolle.

In der Absicht die Entfernung des überschüssigen Kolloids möglichst vergleichbar zu dem Vorgehen an der UDE zu gestalten (dort mit Spincoater), wurde das Kolloid mit einer Stickstoffpistole entfernt. Dieses Vorgehen führte jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen mit inhomogenen, sehr dünnen Belegungsdichten (Abbildung 5.2(a)) und unerwünschten Nano-

drahtmorphologien (Abbildung 5.2(c)). Eine Adaption des Vorgehens von Woodruff et al. [223] erlaubt hingegen eine deutlich dichtere und homogenere Partikel-Belegung, wie in Abbildung 5.2(b) zu sehen ist. Hierfür wird nach dem Aufträufeln des Au-Kolloids diesem ein Tropfen verdünnte HCl-Säure hinzugegeben. Dadurch senkt sich der pH-Wert im Tropfen, so dass die negative Ladung an der Partikeloberfläche neutralisiert wird und die Partikel sich an das Substrat anheften können [128,224]. Darüber hinaus wirkt sich diese Vorgehensweise offenbar auch positiv auf das Nanodrahtwachstum selbst aus (vgl. Abbildung 5.2(d)).

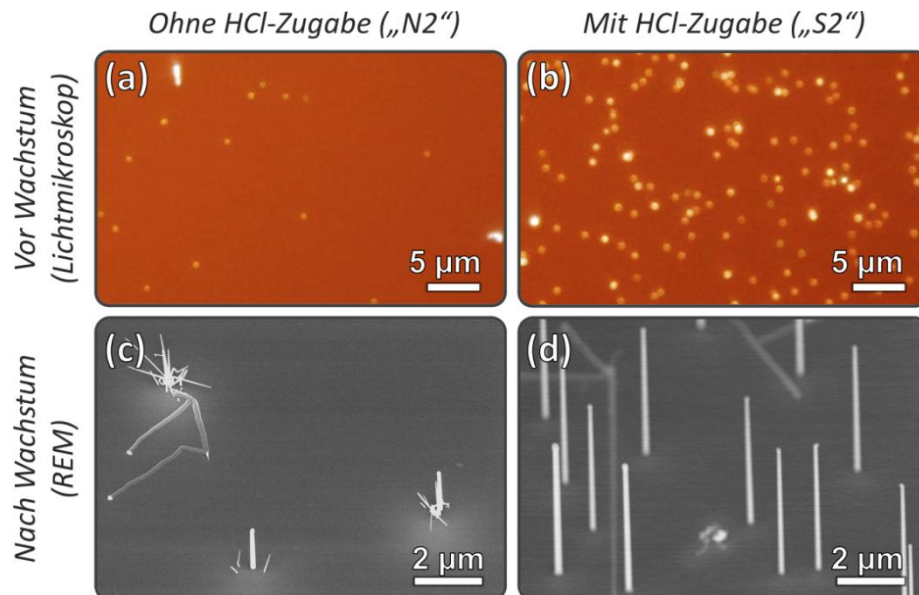
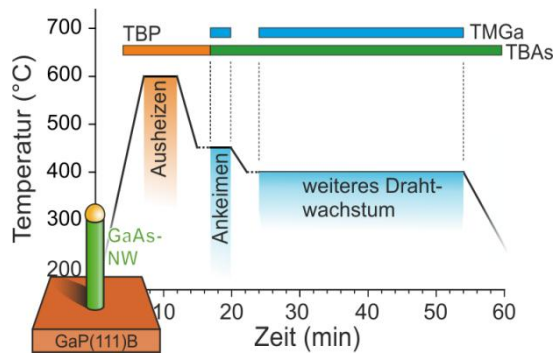


Abbildung 5.2: Einfluss der Au-Kolloid-Deposition auf Belegungsdichte und Wachstumserfolg. (a) und (b) zeigen lichtmikroskopische Dunkelfeld-Aufnahmen unmittelbar nach der Deposition. (c) und (d) dieselben Proben nach dem Wachstum von GaAs-Nanodrähten. Die Reinigung der (gespaltenen) GaP(111)B-Substrate erfolgte mittels „L1“.

In allen weiteren Experimenten wird daher für die Au-Deposition verdünnte Salzsäure verwendet (wegen ihrer einfacheren Praktikierbarkeit meistens „S3“).

5.2 GaAs-Nanodrahtwachstum auf GaP(111)

Die Kenntnis einer reproduzierbaren, verlässlichen Substratpräparation (siehe Kapitel 5.1) gestattet es den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf das Nanodrahtwachstum zuverlässig zu untersuchen. Im Idealfall führt ein Wachstumsprozess allein zu Nanodrähten, welche senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet und frei von Knicken sowie Tapering sind. Wachstumsprozedere, die ein solches Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaAs(111)B-Substraten gewährleisten, konnten direkt von der UDE übernommen werden. Dabei erlaubt eine hohe Temperatur ($> 450^\circ\text{C}$) zu Beginn des Nanodrahtwachstums („Ankeimen“) einen hohen Anteil senkrechter Nanodrähte, und ein Herabsetzen der Temperatur auf typischerweise 400°C ein Fortschreiten des Nanodrahtwachstums mit geringem Tapering [225]. Die einzige Anpassung bestand darin die Gegenstabilisierung während des Ausheizens mit TBP anstelle von TBAs vorzunehmen. Abbildung 5.3 zeigt den genauen Ablauf eines solchen Wachstumsprozesses.

**Abbildung 5.3:**

GaAs-Nanodrahtwachstum auf GaP(111)B über einen 2-Temperatur-Prozess. Horizontale gestrichelte Linien deuten Pausen für die Temperaturstabilisierung an.

In Anbetracht dessen, dass beim Wachstum von GaP/Si-Heterosubstraten die Verwendung fehlorientierter Si(111)-Substrate zu einem geringeren Zwillingsanteil und einer geringeren Rauheit führt als bei exakten Si-Substraten, erscheint es sinnvoll den Einfluss einer Substrat-Fehlerorientierung von GaP(111)B auf das Nanodrahtwachstum zu untersuchen. Des Weiteren ist zu erwarten, dass sich die Gitterfehlانpassung zwischen GaAs und GaP von 3.7% bei unterschiedlich dicken Nanodrähten verschieden stark äußern wird.

Dazu wurden GaAs-Nanodrähte bei einer konstanten Temperatur von 450°C,¹¹ einem TMGa-Molenbruch von $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und einem V/III-Verhältnis von 2.5 für 12 Minuten gewachsen (nachfolgend als „Standardparameter“ bezeichnet). Je Wachstumsprozess wurden vier verschiedene orientierte Substrate prozessiert: exaktes GaP(111)B, GaP(111)B 3°⟨11-2⟩, GaP(111)B 6°⟨11-2⟩ und exaktes GaP(111)A. In deren (drei) Ecken wurden jeweils Au-Partikel einer bestimmten Größe abgeschieden (50 nm, 100 nm und 200 nm). Die verwendeten Wachstumsprozesse unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Parameter beim Ausheizen: 600°C für 10 Minuten oder 550°C für 15 Minuten.

Abbildung 5.4 zeigt die wesentlichen beobachteten morphologischen Erscheinungen an Hand einer Auswahl an Proben mit 100 nm großen Au-Partikeln. In Abbildung 5.4(a) ist zu sehen, dass der Großteil der Nanodrähte – wie angestrebt – senkrecht zur Substratoberfläche steht. Allerdings ist eine Vielzahl derer von dünnen, parasitären Nanodrähten umgeben (siehe Inset und beispielhaft den blauen Pfeil). Da diese ebenso über einen Au-Partikel an ihrer Spitze verfügen, ist davon auszugehen, dass es vor dem Nanodrahtwachstum zu einer Aufspaltung des ursprünglichen Au-Partikels kam. Es liegt nahe, dass diese Aufspaltung durch die eher hohen Temperaturen während des Ausheizens bei 600°C zustande kam. Diese Vermutung wird durch die Wachstumsprozesse bestätigt, bei welchen eine niedrigere Temperatur beim Ausheizen gewählt wurde (550°C, 15 min). So sind dort keine „Büschel“ von parasitären Nanodrähten rings um andere Nanodrähte zu finden (vgl. Abbildung 5.4(b)). Nichtsdestoweniger ist zu sehen, dass sämtliche senkrechte Nanodrähte (unabhängig von der Ausheiztemperatur) eine Vielzahl an Stapelfehlern aufweist, was durch die Kerben in den Seitenfacetten ersichtlich wird (vgl. Insets in (a) und (b)). Diese sind der eher hohen Wachstumstemperatur von 450°C geschuldet, und ließen sich leicht durch ein Herabsetzen auf 400°C vermeiden [225] (was an dieser Stelle nicht das Ziel ist).

¹¹ Die Wahl einer konstanten Wachstumstemperatur schließt mögliche Auswirkungen eines Temperaturwechsels aus. Dabei wird die Begleiterscheinung eines erhöhten Taperings gegenüber dem in Abbildung 5.3 skizzierten 2-Temperatur-Prozess in Kauf genommen.

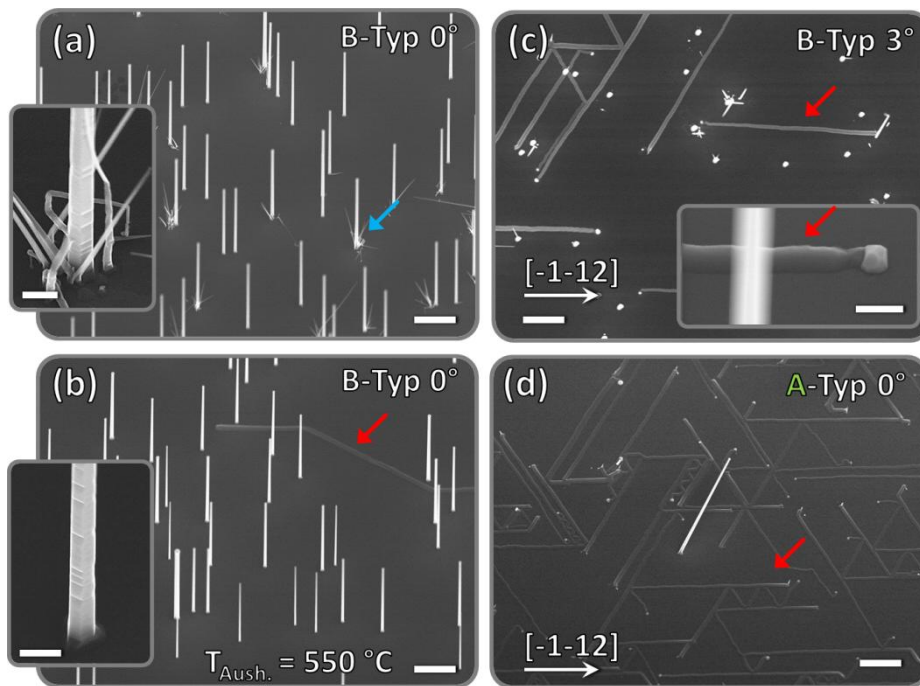


Abbildung 5.4: GaAs-Nanodrähte auf verschiedenen orientierten GaP(111)-Substraten. Es wurden die „Standardparameter“ verwendet (450 °C, 12 min, $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und einem V/III = 2.5). Das Ausheizen erfolgte entweder bei 600 °C für 10 min (a,c,d) oder bei 550 °C für 15 min (b). Messbalken von Übersichtsaufnahmen betragen 2 µm, die der Insets 200 nm. (c) stellt eine Draufsicht dar; alle anderen Aufnahmen erfolgten bei 30°-Verkipfung.

Neben den senkrechten Nanodrähten werden bei sämtlichen Proben auch Nanodrähte beobachtet, welche horizontal entlang der Substratoberfläche wachsen (zum Teil mit roten Pfeilen gekennzeichnet). Bei Verwendung von fehlorientierten Substraten ist deren Anteil erhöht (vgl. Abbildung 5.4(c)) und beim Wachstum auf GaP(111)A nahezu 100% (Abbildung 5.4(d)). Dies verdeutlicht ein weiteres Mal, dass für senkrecht Nanodrahtwachstum B-Polarität erforderlich ist (vgl. Kapitel 4.1). Die Draufsicht in Abbildung 5.4(c) sowie die perspektivische Aufnahme in Abbildung 5.4(d) zeigen, dass sämtliche horizontale Nanodrähte entlang von $\langle 112 \rangle$ -Richtungen wachsen. Dies ist ein typisches Verhalten von Nanodrähten, welche entlang der Substratoberfläche wachsen [226–228] und wird in Kapitel 6.2 im Detail ergründet. Nichtsdestoweniger soll an dieser Stelle eine genauere Beschreibung solcher horizontalen Nanodrähte erfolgen. Abbildung 5.5 zeigt Seitenansichten verschiedener horizontaler Nanodrähte. Ihnen allen ist gemein, dass die Grenzfläche zwischen dem Au-Partikel und dem Nanodraht eine $\{111\}$ -Ebene ist. Diese stellt die Wachstumsfront dar und kann, wie aus den Seitenansichten hervorgeht, entweder A- oder B-polar sein: wenn der Normalenvektor nach unten zeigt, handelt es sich um $\{111\}B$ (Abbildung 5.5(a) und (c)), wohingegen er bei $\{111\}A$ nach oben zeigt (Abbildung 5.5(b) und (d)). Im Falle einer strengen epitaktischen Beziehung zwischen Nanodraht und Substrat, wachsen B-Typ-Nanodrähte in Richtung $\langle -1-12 \rangle$, während A-Typ-Nanodrähte in die Gegenrichtung wachsen: gen $\langle 11-2 \rangle$. Folglich können B-Typ-Nanodrähte, welche in Richtung $\langle 11-2 \rangle$ wachsen Abbildung 5.5(c), nur über eine Rotation des Kristallgitters von 180° (bzw. 60°) um die $[111]$ -Oberflächennormale verstanden werden; in Analogie dazu A-Typ-Nanodrähte in Richtung $\langle 11-2 \rangle$ (Abbildung 5.5(d)). Nanodrähte dieser gespiegelten Konfiguration sind folglich Rotationszwillinge. Für statistische Zwecke wurden 32 Nanodrähte näher untersucht, mit dem Ergebnis, dass über 87% der Nanodrähte B-Typ-Wachstumsfacetten besitzen und rund 80% in der normalen (streng epitaktischen) Konfiguration vorliegen.

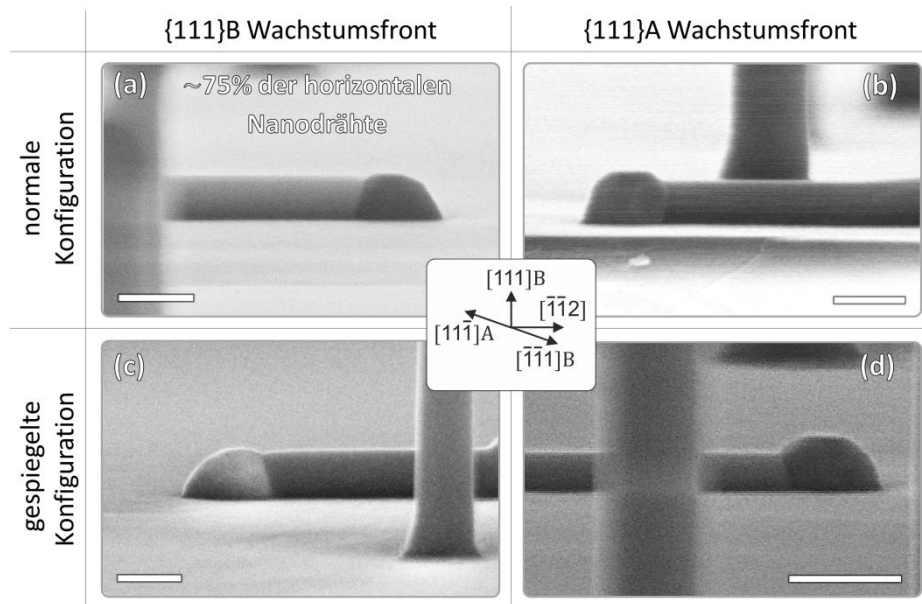


Abbildung 5.5: Seitenansichten auf die Wachstumsfront horizontaler GaAs-Nanodrähte auf GaP(111)B. Normale und gespiegelte Konfiguration unterscheiden sich darin, dass in der gespiegelten Konfiguration das Gitter um 180° (bzw. 60°) um die [111]-Oberflächennormale rotiert ist. Die Messbalken betragen 100 nm.

Im Folgenden wird eine statistische Auswertung der Nanodrahtmorphologien vorgestellt. Abbildung 5.6 zeigt den Anteil senkrechter Nanodrähte in Abhängigkeit der Substratorientierung und der Au-Partikelgröße. Da hierbei keine dünnen parasitären Nanodrähte berücksichtigt sind, ist der Anteil horizontaler Nanodrähte komplementär zu dem der Senkrechten. Jeder Datenpunkt ergibt sich aus der Mittelung der Ergebnisse für die zwei unterschiedlichen Ausheizprozedere (deren Ergebnisse sich im Übrigen kaum unterscheiden).

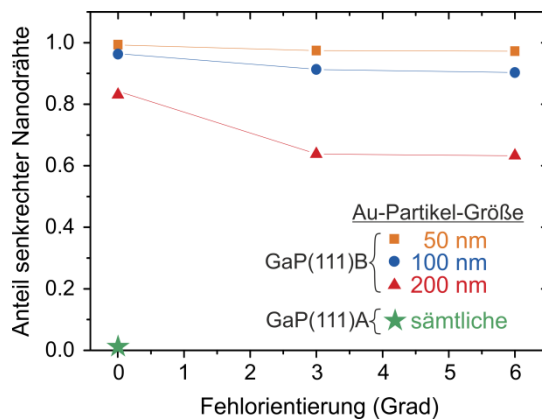


Abbildung 5.6: Anteil senkrechter GaAs-Nanodrähte beim Wachstum auf verschieden orientierten GaP(111)-Substraten. Die Angabe der Fehlorientierung ist auf 0.5° genau. Wachstumsparameter: 450°C, 12 min, $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$; $V/III = 2.5$.

Für B-polare Substrate sind zwei wesentliche Tendenzen klar zu erkennen. Zum einen sinkt der Anteil senkrechter Nanodrähte leicht mit der Stärke der Fehlorientierung, zum anderen fällt er mit zunehmender Partikelgröße. Während bei 50 nm und 100 nm großen Partikeln der Anteil stets über 90% liegt und damit sehr hoch ist, wirkt sich der Partikeldurchmesser bei 200 nm besonders kritisch aus. Bei einer Gitterfehlanpassung von 3.7% beträgt theoretischen und experimentellen Arbeiten zu Folge der kritische Durchmesser für Versetzungsbildung ca. 75 nm bei axialen Heteroübergängen in Nanodrähten [29,229–231] und reduziert sich bei planaren Substraten um 1/3 auf rund 50 nm [29]. Oberhalb des kritischen Durchmessers ist es für das System energetisch günstiger die Spannungen plastisch mittels Versetzungsbildung zu reduzieren, während unterhalb eine rein elastische Relaxation günstiger ist. Inwieweit bei den hier

untersuchten Nanodrähten tatsächlich eine Versetzungsbildung vorliegt, ließe sich nur mittels einer anspruchsvollen TEM-Analyse feststellen, was über das Ziel dieser Arbeit hinausgeht. Nichtsdestoweniger zeigen die Experimente, dass Spannung in Folge der Gitterfehlانpassung beim Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP (insbesondere bei Partikelgrößen $\gtrsim 100$ nm) eine kritische Rolle spielt.

Die verstärkte Bildung horizontaler Nanodrähte bei Fehlorientierung wird in einer bevorzugten Ausbildung bestimmter Grenzflächen zwischen Au und Substrat vor dem Wachstum vermutet. Wie in der Literatur diskutiert wird [197,214,232–234], spielt diese Facettenausprägung eine entscheidende Rolle für die resultierende Wachstumsrichtung. Zu Beginn des Nanodrahtwachstums gibt es ein dynamisches Wechselspiel zwischen Facettenwachstum und der Einführung neuer Facetten [233,235], welches über die finale Wachstumsrichtung entscheidet.¹² Im Falle von heteroepitaktischem Wachstum, erscheint es wahrscheinlich, dass die Gitterspannung das Wachstum der ersten Nanodrahtlagen parallel zum Substrat (welche zu vertikalem Wachstum führen würden) wesentlich erschwert. Dadurch wird die Entstehung keilförmiger Strukturen begünstigt (ähnlich zu Abbildung 2 aus Referenz [236]), welche weniger Spannungsenergie benötigen, und somit zur Entstehung von horizontalen Nanodrähten führen. Ein auffälliges Merkmal der hier untersuchten Proben mit fehlorientierten Substraten ist, dass die Nanodrähte bevorzugt parallel zur Fehlorientierung wachsen, wobei Wachstum stufenabwärts dominiert (Anteil ca. 80%). Dies bekräftigt die eingangs formulierte Vermutung, dass die Fehlorientierung des Substrats bestimmte Facetten zwischen Au und Substrat begünstigt, welche bei Initialisierung des Nanodrahtwachstums als Wachstumsfront wirken. Das Schema in Abbildung 5.7 soll hiervon eine vage Vorstellung vermitteln.

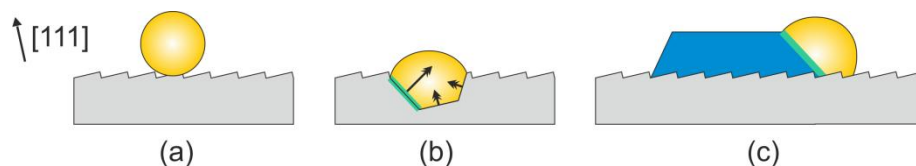


Abbildung 5.7: Schema zur Entwicklung von horizontalem Nanodrahtwachstum auf fehlorientierten Substraten. (a) zeigt den Au-Partikel unmittelbar nach der Deposition und (b) nachdem es zur Eindiffusion von Ga aus dem Substrat in Folge höherer Temperaturen kam. Bedingt durch die Fehlorientierung sind bestimmte Facetten begünstigt (hier grün markiert), welche deshalb später beim Nanodrahtwachstum die Wachstumsfront darstellen (c) und damit die Wachstumsrichtung bestimmen. Die Pfeile in (b) sollen andeuten, dass Facetten unterschiedlich schnell wachsen können.

5.3 GaP-Nanodrahtwachstum auf GaP(111)

Für das Wachstum ternärer Halbleiter wie GaPN und GaAsP ist es von großem Vorteil zunächst das Wachstum der binären Komponente GaP zu etablieren und zu verstehen. Während das Wachstum von GaP-Nanodrähten mit TMGa und PH_3 als Präkursor bereits intensiv untersucht wurde [100,106,122,134,237–241], ist bisher wenig vom Wachstum von GaP-Nanodrähten mit TMGa und TBP als Präkursor bekannt. Im folgenden Kapitel werden zunächst Untersuchungen

¹² Fonseca et al. [234] zeigen in ihrer Studie zum Wachstum vertikaler und horizontaler InP-Nanodrähte auf InP(100) eine Reihe an X-TEM Aufnahmen wie sich die Facetten zum Au-Partikel entwickeln können, so dass entweder vertikales oder horizontales Wachstum final stattfindet (siehe dort Abbildung S5 in den Supporting Information) .

zur Etablierung geeigneter Wachstumsparameter und im Weiteren Ergebnisse zur Wachstums-kinetik vorgestellt.

5.3.1 Morphologie

Im Idealfall führt ein Wachstumsprozess allein zu Nanodrähten, welche senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet und frei von Knicken sowie Tapering sind. Um diesem Ziel nahe zu kommen, wurde zunächst der Einfluss des V/III-Verhältnisses untersucht. Als Ausgangspunkt wurden Parameter gewählt, welche mit jenen von GaAs-Nanodrähten vergleichbar sind. Um der geringeren Zerlegungseffizienz von TBP gegenüber TBAs gerecht zu werden [85], wurden hierbei nur V/III-Verhältnisse größer 5 untersucht.

Abbildung 5.8 zeigt Nanodrähte auf GaP(111)B, welche bei 450 °C, $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und verschiedenen hohen V/III-Verhältnissen gewachsen wurden, jeweils für 50 nm und 100 nm große Au-Partikel. Es ist zu sehen, dass für V/III-Verhältnisse von 5 und 10 (a-d) sämtliche Nanodrähte mit senkrechtem Wachstum beginnen, jedoch ein großer Teil im späteren Verlauf abknickt (orangene Pfeile). Bei einem V/III-Verhältnis von 20 hingegen gibt es deutlich weniger abknickende Drähte, jedoch initiieren einige Nanodrähte ihr Wachstum geneigt zur Oberfläche (roter Pfeil in (c) und (e)). Vergleicht man die Länge der Nanodrähte und setzt sie in Bezug zur Wachstumsdauer, fällt weiter auf, dass die Wachstumsrate massiv mit dem V/III-Verhältnis zunimmt, was eine Gruppe-V-Limitierung des Wachstums in diesem Parameterbereich zu erkennen gibt. Des Weiteren ist zu sehen, dass der Anteil geradliniger Nanodrähte bei Verwendung von 50 nm großen Au-Partikeln in allen Fällen deutlich größer ausfällt.

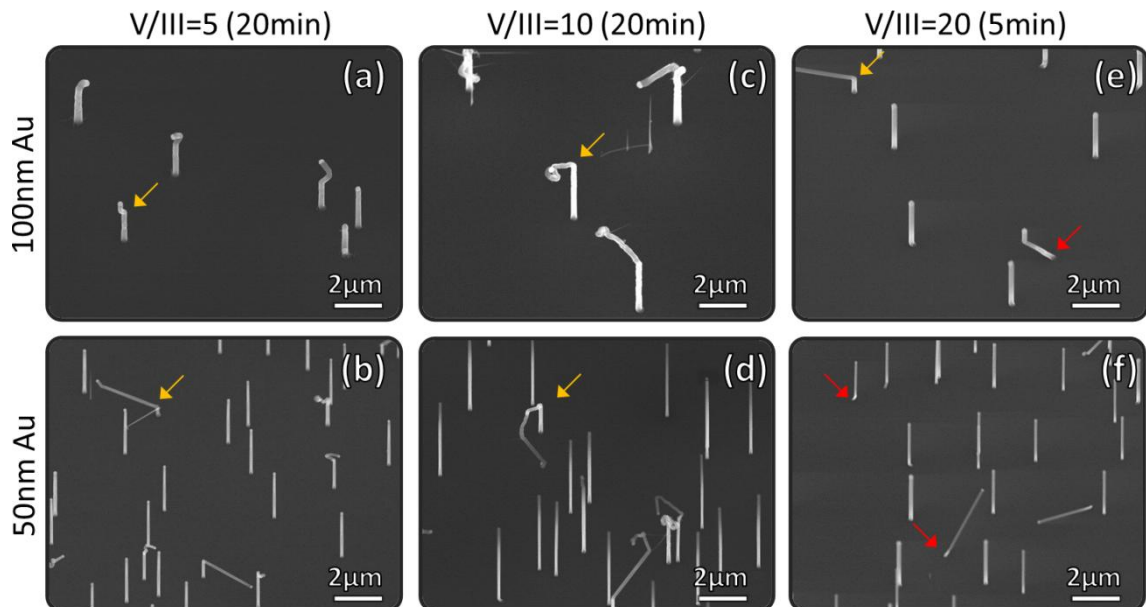


Abbildung 5.8: GaP-Nanodrähte auf GaP(111)B gewachsen für 20 min bei 450 °C, $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und verschiedenen hohen V/III-Verhältnissen. Aufnahmen unter 30°-Verkipfung.

Mit dem Ziel stabilere Wachstumsbedingungen zu erreichen um das Abknicken von Nanodrähten zu verhindern, wurde im nächsten Schritt die Wachstumstemperatur schrittweise erhöht, wobei ein konstantes V/III-Verhältnis von 10 und eine Dauer von 10 Minuten gewählt wurde. Wie in den zugehörigen repräsentativen REM-Aufnahmen in Abbildung 5.9 zu sehen ist, bewirkt eine Erhöhung der Temperatur eine deutliche Reduktion der Wahrscheinlichkeit für ein Abknicken während des Wachstums (bei 500 °C und 10 min sind >95% der Nanodrähte frei von

Knicken; bei 525 °C sind es über 99%). Zeitgleich wird bis 500 °C eine Längenzunahme und bei weiterer Erhöhung auf 525 °C eine Längenabnahme beobachtet. Zudem nimmt das koaxiale VS-Wachstum zu, welches sich bei 525 °C in wesentlich getaperten Nanodrähten äußert. Somit besitzt die Probe aus Abbildung 5.9(c), welche bei 500 °C gewachsen wurde, die besten morphologischen Eigenschaften.

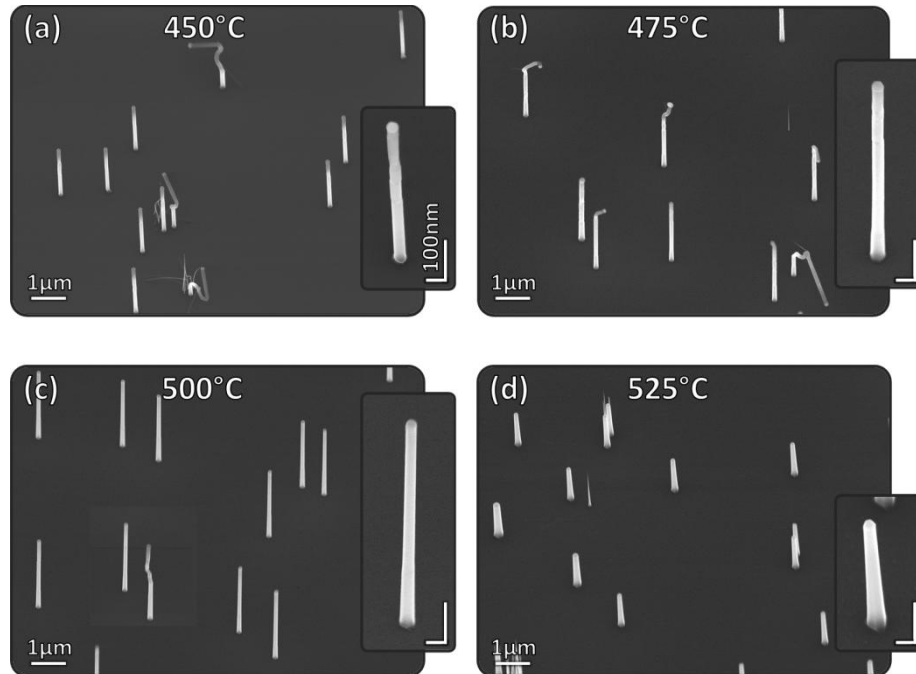


Abbildung 5.9: GaP-Nanodrähte auf GaP(111)B gewachsen bei verschiedenen hohen Temperaturen (V/III=10, 10 min, $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$, 100 nm Au); 30°-Verkippung.

5.3.2 Wachstumskinetik

Im Folgenden wird die Wachstumskinetik von GaP-Nanodrähten untersucht. Dafür wurden GaP-Nanodrähte auf GaP(111)B mit 100 nm großen Au-Partikeln auf die gleiche Weise wie in Kapitel 5.3.1 präpariert. Bei der Auswertung geometrischer Größen aus REM-Daten wurden für jeden Datenpunkt an zwei verschiedenen Orten jeweils mindestens 10 Nanodrähte ausgemessen.

Abbildung 5.10(a) und (b) plotten die Nanodrahtlänge in Abhängigkeit der Wachstumsdauer für verschiedene Temperaturen zwischen 450 °C und 525 °C. Allen Proben ist gemein, dass die Nanodrahtlänge auf der Probe kaum streut und praktisch unabhängig von der Probenposition und der dortigen Nanodrahtdichte ist. Beispielsweise beträgt die Standardabweichung bei 500 °C und 7.5 min lediglich 0.04 µm, was bei einer Länge von 2.62 einer relativen Streuung kleiner 2% entspricht. Dabei schwankt die Nanodrahtdichte typischerweise zwischen $2.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ und $4.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Im Falle von 450 °C macht die Auftragung der Länge über die Zeit deutlich, dass die axiale Wachstumsrate in diesem Fall zeit- bzw. längenabhängig ist. So nimmt die axiale Wachstumsrate (Steigung der Kurve) mit der Zeit deutlich ab. Ähnlich verhält es sich mit Längenausdehnung bei 463 °C.

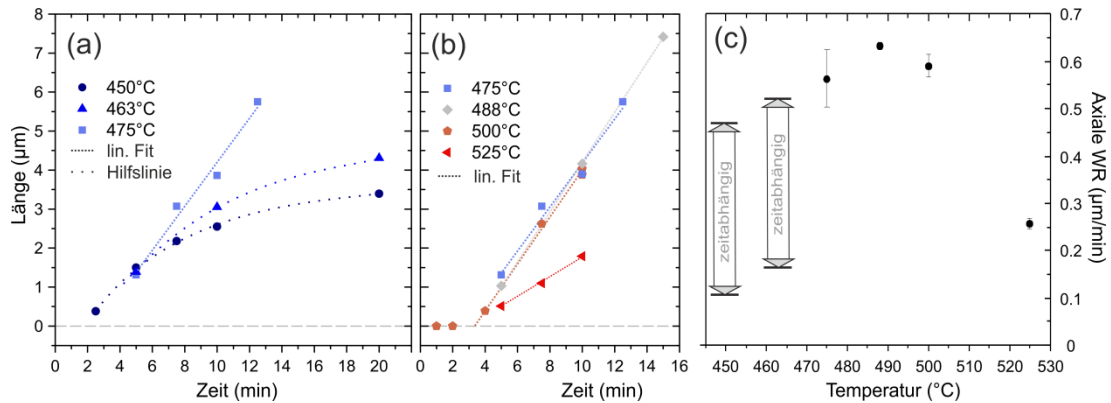


Abbildung 5.10: Wachstum von GaP-Nanodrähten auf GaP(111)B bei einem V/III-Verhältnis von 10 und $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ (analog zu Abbildung 5.9). (a) und (b) plotten die Nanodrahtlänge als Funktion der Temperatur und Zeit für zwei verschiedene Temperaturbereiche. Zur besseren Orientierung ist 475 °C in (a) und (b) gezeigt. Die gepunkteten Linien in (a) sind Hilfslinien, die das Auge führen sollen. Die gestrichelten Linien stellen lineare Fits dar, deren Steigung als axiale Wachstumsrate in (c) über der Temperatur aufgetragen ist. Für 450 und 463 °C ist die axiale WR aus den Hilfslinien abgeschätzt. In (a) und (b) wurde auf eine Aufnahme von Fehlerbalken verzichtet, da die Standardabweichung stets weniger als 5% beträgt.

Mit einer weiteren Erhöhung auf 475 °C ändert sich der Kurvenverlauf und wird näherungsweise linear, was heißt, dass die Wachstumsrate einen konstanten, von der Länge unabhängigen Wert annimmt. Dies trifft auch auf die Temperaturen 488 °C und 500 °C zu, deren Steigungen bzw. Wachstumsraten sich kaum von derer bei 475 °C unterscheiden. Eine weitere Erhöhung auf 525 °C führt hingegen zu einer deutlichen Abnahme der axialen WR. Abbildung 5.10(c) fasst diese Temperatur-Abhängigkeit der axialen Wachstumsrate in einem Graphen zusammen. Daneben zeigt eine Extrapolation der Hilfslinien und Ausgleichsgeraden, dass das Nanodraht-Wachstum nicht sofort beginnt, sondern eine Inkubationszeit von etwa 2 Minuten vorliegt.

Eine weitverbreitete Vorgehensweise um die Kinetik von Wachstumsprozessen zu untersuchen, ist es den natürlichen Logarithmus der Wachstumsrate über die inverse Temperatur aufzutragen (Arrhenius-Plot, vgl. Abbildung 2.3(b)). Lineare Bereiche geben dann Aufschluss darüber, dass ein bestimmter Prozess in dem jeweiligen Temperaturbereich limitierend für die Wachstumsrate ist. In der vorliegenden Studie bringt eine Arrhenius-Auftragung der Daten in Abbildung 5.9(c) (hier nicht gezeigt) jedoch keine linearen Bereiche zum Vorschein (abgesehen von dem näherungsweise konstanten Plateau bei 475 °C – 500 °C). Dies gibt zu erkennen, dass die Kinetik in dem studierten Temperatur-Bereich sehr komplex ist und der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Prozess nur in einem kleinen Temperaturbereich dominiert. Grundsätzlich kommen folgende Prozesse beim Wachstum als limitierend in Betracht: (a) Zerlegung eines Präkursors, (b) Transport bzw. vorzeitige Desorption/Inkorporation der Wachstumsspezies und (c) Nukleations- bzw. Inkorporationsrate. Dabei können (a) und (b) hinsichtlich der Wachstumsspezies (Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Limitierung) unterschieden werden. Zusätzlich können wechselseitige Abhängigkeiten vorliegen und die Interpretation erschweren.

Zur Ermittlung, welche Spezies (bei V/III = 10) in dem jeweiligen Temperaturbereich das Wachstum limitiert, wurden bei 450 °C und 500 °C jeweils die Flüsse von TBP oder TMGa variiert. Abbildung 5.11(a) plottet die Nanodrahtlänge als Funktion des TBP-Flusses für eine Wachstumstemperatur von 450 °C. Da die Dauer stets 20 min betrug, ist die Länge proportional zur axialen

WR. Der mit dem Pfeil indizierte Messpunkt befindet sich auch in Abbildung 5.11(b) und soll als Referenz dienen.

In Abbildung 5.11(a) ist zu sehen, dass bei 450 °C, ausgehend von einem V/III-Verhältnis von 10, eine Erhöhung oder Erniedrigung des TBP-Flusses einen drastischen Einfluss auf die Länge bzw. WR hat. Eine Änderung des TMGa-Flusses resultiert hingegen, wie in Abbildung 5.11(b) gezeigt, in nur kleinen Änderungen. Dies zeigt eindeutig, dass bei 450 °C das Wachstum bei einem V/III-Verhältnis von 10 durch den Massentransport der Gruppe-V-Komponente limitiert ist. Darüber inwieweit dafür die unvollständige Zerlegung [146] oder eine vorzeitige Desorption von TBP und seinen Fragmenten dabei verantwortlich ist, lässt sich jedoch keine Aussage treffen.

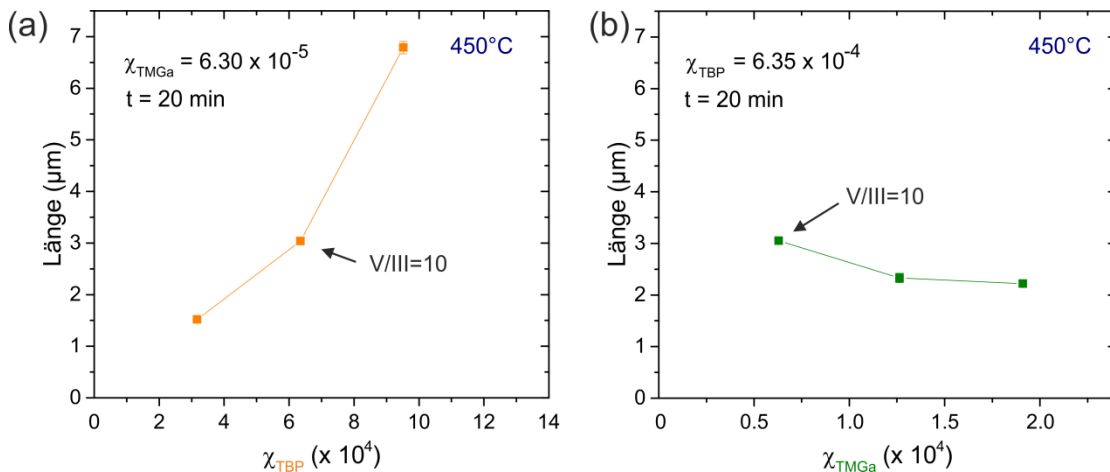


Abbildung 5.11: Länge über den Molenbruch von TBP (a) und TMGa (b) bei 450 °C.

Jeweils zeigt der Pfeil dieselbe Referenz an: $\chi_{TBP}/\chi_{TMGa} = 6.35 \times 10^{-4}/6.3 \times 10^{-5} = 10$.

Bei 500 °C verhält es sich genau andersrum. Abbildung 5.12(a) ist zu entnehmen, dass weder eine Halbierung noch eine Verdopplung des TBP-Flusses die Länge bzw. die WR wesentlich beeinflussen. Folglich ist das Wachstum bei 500 °C und einem V/III-Verhältnis von 10 durch den Transport der Gruppe-III-Spezies limitiert. Die Zunahme der Wachstumsrate mit Erhöhung des TMGa-Flusses bestätigt dies (vgl. Abbildung 5.12(b)). Dies ist nicht erstaunlich, da unter den gewählten Bedingungen TMGa vollständig und TBP fast vollständig zerlegt ist [146].

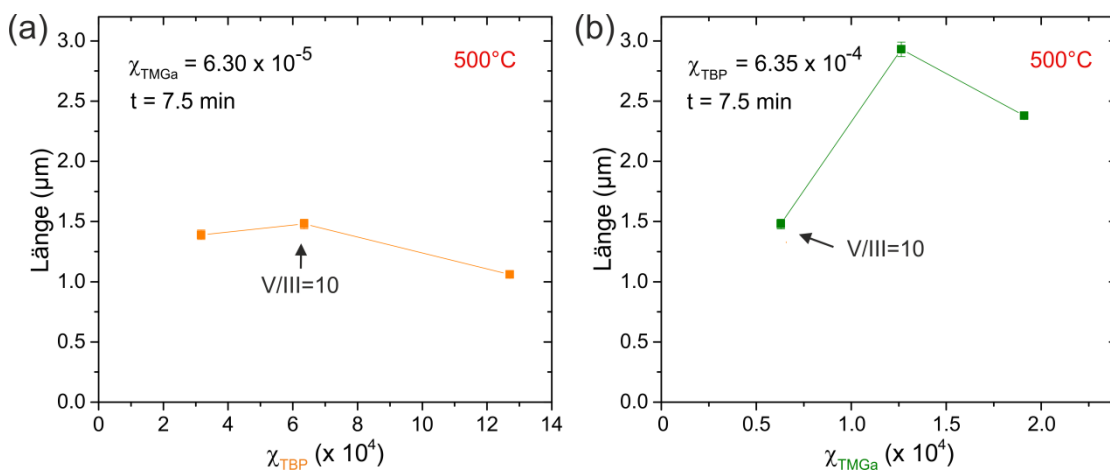


Abbildung 5.12: Länge über den Molenbruchs von TBP (a) und TMGa (b) bei 500 °C.

Jeweils zeigt der Pfeil dieselbe Referenz an ($\chi_{TBP}/\chi_{TMGa} = 6.35 \times 10^{-4}/6.3 \times 10^{-5} = 10$).

Mit dem Wissen, dass das Wachstum bei 450 °C durch TBP und bei 500 °C durch TMGa limitiert ist, lässt sich die Zeitabhängigkeit der Länge für die verschiedenen Temperaturen in Abbildung 5.10 wie folgt interpretieren. Dabei dient das Massentransport-Modell von Johansson et al. [88] als Grundlage, welches vereinfacht in Abbildung 5.13 dargestellt ist (siehe auch Kapitel 2.3.1). Unter der Annahme, dass die Diffusionslänge an der Substratoberfläche etwa so groß ist wie an den Seitenfacetten des Nanodrahts, ist die WR dem Modell nach zu Beginn am größten, da dann der Einzugsbereich der Wachstumsspezies maximal ist.

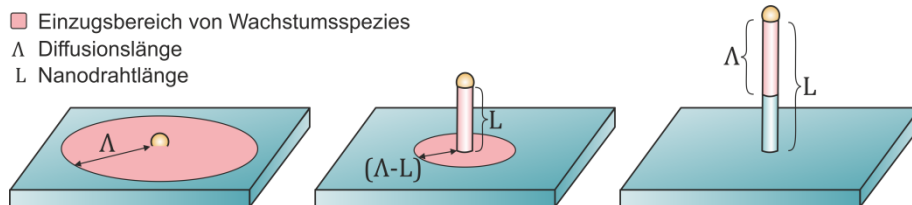


Abbildung 5.13: Vereinfachte Darstellung des Massentransportmodells von Johansson et al. [88] für unterschiedliche Stadien des Nanodrahtwachstums. Der Beitrag von Wachstumsspezies, die direkt auf den Au-Partikel auftreffen, ist vernachlässigt.

Mit einer Verlängerung des Nanodrahts verringern sich der Einzugsbereich und entsprechend die WR, welche einen konstanten Wert annimmt, sobald die Diffusionslänge Λ die Nanodrahtlänge L wesentlich übersteigt ($L \gg \Lambda$). Eine solche Abnahme der WR mit der Nanodrahtlänge wird für 450 °C beobachtet (Abbildung 5.10(a)), deren WR frühestens bei $L > 2.5 \mu\text{m}$ einen konstanten Wert annimmt. Da das Wachstum hier TBP-limitiert ist und folglich die Diffusionslänge der Gruppe-V-Spezies (TBP und dessen Fragmente) Λ_V von Belangen ist, lässt sich aus dem Kurvenverlauf abschätzen, dass $\Lambda_V > 2.5 \mu\text{m}$.

Im Gegensatz dazu ist die WR bei 500 °C ab wenigen hundert Nanometern konstant. Aus der Limitierung durch die Gruppe-III-Spezies (TMGa und dessen Fragmente) folgt, dass die Diffusionslänge der Gruppe-III-Spezies Λ_{III} maximal einige hundert Nanometer beträgt. Dies ist im Einklang mit den Werten, die von Johansson et al. ermittelt wurden. Diese reichen von 250 nm bis 350 nm [88]. Da die Längenausdehnung für 475 °C und 488 °C sowohl qualitativ als auch quantitativ derer von 500 °C ähneln, wird auch hier das Wachstum durch den Massentransport allein und nicht durch den Präkursorzerfall limitiert sein. Die verringerte axiale WR bei 525 °C lässt sich mit einer Abnahme von Λ_{III} erklären. Diese begründet sich zum einen in einer Zunahme der Inkorporationsrate an den Seitenfacetten (ersichtlich in Abbildung 5.9(d)), zum anderen könnte eine Zunahme der Desorptionsrate eine wesentliche Rolle spielen.

5.4 Kapitelzusammenfassung

Es wurden die wachstumstechnischen Grundlagen für die Epitaxie von Nanodrähten auf GaP(111)B an der TU-I geschaffen – insbesondere für GaAs und GaP-Nanodrähte. Dies beinhaltet eine Anpassung der Substratreinigung und der Abscheidung der Au-Partikel gegenüber dem Vorgehen an der UDE. Es zeigte sich, dass die Zuhilfenahme verdünnter Salzsäure bei der Au-Partikel-Abscheidung hinsichtlich Dichte, Homogenität und Reproduzierbarkeit von Vorteil ist. Das Auftreten dünner, parasitärer Nanodrähte ließ sich durch Anpassung des Ausheisschrittes beseitigen.

Eine auffällige Erscheinung bei der Heteroepitaxie von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111) war das Wachstum von Nanodrähten horizontal, entlang der Substratoberfläche. Diese wachsen

bevorzugt in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen und treten bei Erhöhung der Substratfehlorientierung und der Au-Partikelgröße vermehrt auf. Seitenansichten offenbarten, dass ihre Wachstumsfacetten $\{111\}$ -Ebenen sind, welche entweder A- oder B-polar sind. Die Entstehung horizontaler Nanodrähte lässt sich mit der Gitterverspannung in Folge unterschiedlicher Gitterparameter erklären.

Darüber hinaus wurde das Wachstum von GaP-Nanodrähten unter Verwendung von TMGa und TBP untersucht. Zunächst wurden Parameter etabliert, welche ein senkrecht, geradliniges Wachstum mit nur geringem Tapering gestatten. Anschließend wurde die Wachstumskinetik eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass für niedrige Temperaturen ($\sim 450^\circ\text{C}$) die axiale Wachstumsrate längenabhängig ist, während sie für höhere Temperaturen ($\sim 500^\circ\text{C}$) im untersuchten Bereich konstant ist. Dies lässt sich durch ein Massentransport-limitiertes Wachstum erklären, welches bei $\sim 450^\circ\text{C}$ durch TBP und bei $\sim 500^\circ\text{C}$ durch TMGa begrenzt ist (jeweils bei einem V/III-Verhältnis von 10). Dabei unterscheiden sich die Diffusionslängen der Gruppe-V- und die der Gruppe-III-Spezies wesentlich voneinander.

6 Nanodrahtwachstum auf GaP/Si(111): Einfluss von Rotationszwillingen und Verspannung auf Nanodrahtwachstum

Dieses Kapitel befasst sich mit der Auswirkung von Rotationszwillingen auf das Wachstum von Nanodrähten und untersucht diesen Aspekt in Verbindung mit Verspannungen zwischen Substrat und Nanodraht. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wird heteroepitaktisches Schichtwachstum auf Si(111) für gewöhnlich von der Ausbildung von Rotationszwillingen begleitet. Diese rufen eine beträchtliche Dichte an Korngrenzen hervor, welche sich als markante Liniendefekte an der Oberfläche zeigen. Obwohl zu erwarten ist, dass diese sich negativ auf das Nanodrahtwachstum auswirken, wurde dieser Problematik bisher wenig Aufmerksamkeit zuteil. In Studien, in welchen III-V-Pufferschichten für die Integration von III-V-Nanodrähten auf Si(111) verwendet wurden (GaAs [180,199,200,242–247], GaP [200], InP [244,245], InAs [246,247] und GaN [248,249]), wird häufig das Auftreten von Rotationszwillingen gar nicht erwähnt oder diskutiert, obwohl sie offensichtlich vorliegen und in REM Aufnahmen klar zu sehen sind [242,244,245]. Für den Fall, dass sie bemerkt [199] oder tiefgreifend untersucht werden [217,218], wird entweder kein Nanodrahtwachstum durchgeführt oder es wird nicht näher auf den Einfluss der Zwillinge auf das Nanodrahtwachstum eingegangen [199].

Im ersten Teilkapitel werden Experimente und tiefgehende Untersuchungen zum Wachstum von homoepitaktischen (GaP) und heteroepitaktischen (GaAs) Nanodrähten auf GaP/Si(111)-Substraten vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die Wachstumscharakteristik der homoepitaktischen Nanodrähte (GaP) und die der heteroepitaktischen Nanodrähte (GaAs) sich in vielerlei Hinsicht entsprechen, jedoch auch in einigen wesentlichen Punkten unterscheiden. Das ist wichtig anzumerken, da die meisten der zuvor erwähnten Studien, welche Pufferschichten verwenden, auf das Wachstum homoepitaktischer Nanodrähte beschränkt sind. Das zweite Teilkapitel stellt ein kinetisches Nukleationsmodell vor, welches zum Verständnis der beobachteten Wachstumsphänomene entwickelt wurde. Dieses lässt sich auch auf andere Materialsysteme übertragen, und vermag es, horizontales Nanodrahtwachstum in jeglichen gitterfehlangepassten Systemen zu beschreiben und die hierbei beobachtete hohe kristalline Güte der Nanodrähte zu erklären. Die meisten der hier vorgestellten Ergebnisse sind bei ACS Nano veröffentlicht [250].

6.1 Experimentaltteil

Für den experimentellen Teil der Studie wurden GaP-Pufferschichten mit B-Typ Polarität (entsprechend Kapitel 4.1 und [180]) und verschiedenen Zwillingsanteilen (vgl. Kapitel 4.2 und [200]) auf Si(111) präpariert (durchgeführt von C. Koppka). Auf diesen wurden anschließend entweder GaP- oder GaAs-Nanodrähte gewachsen. Die Parameter für das Nanodrahtwachstum wurden so gewählt, dass stabile Nukleations- und Wachstumsbedingungen vorlagen: für GaP: 500 °C, $\chi_{\text{TMGa}} = 6.16 \times 10^{-5}$, V/III = 10, 10 min; für GaAs: 450 °C, $\chi_{\text{TMGa}} = 1.26 \times 10^{-4}$, V/III = 10, 1 min. Für GaAs wurde die Dauer extra kurz gewählt, um die Charakterisierung zu erleichtern. Zunächst wird der Einfluss der Rotationszwillinge auf das Wachstum von GaP- und GaAs-Nanodrähten eher grob beschrieben und anschließend in separaten Kapiteln für GaP und GaAs im Detail behandelt. Für die Auswirkung von Rotationszwillingen auf die Oberflächenmorphologie und Kristallographie von heteroepitaktischen GaP-Schichten auf Si(111) wird der Leser auf Kapitel 4.2 und darin insbesondere auf Abbildung 4.7 verwiesen.

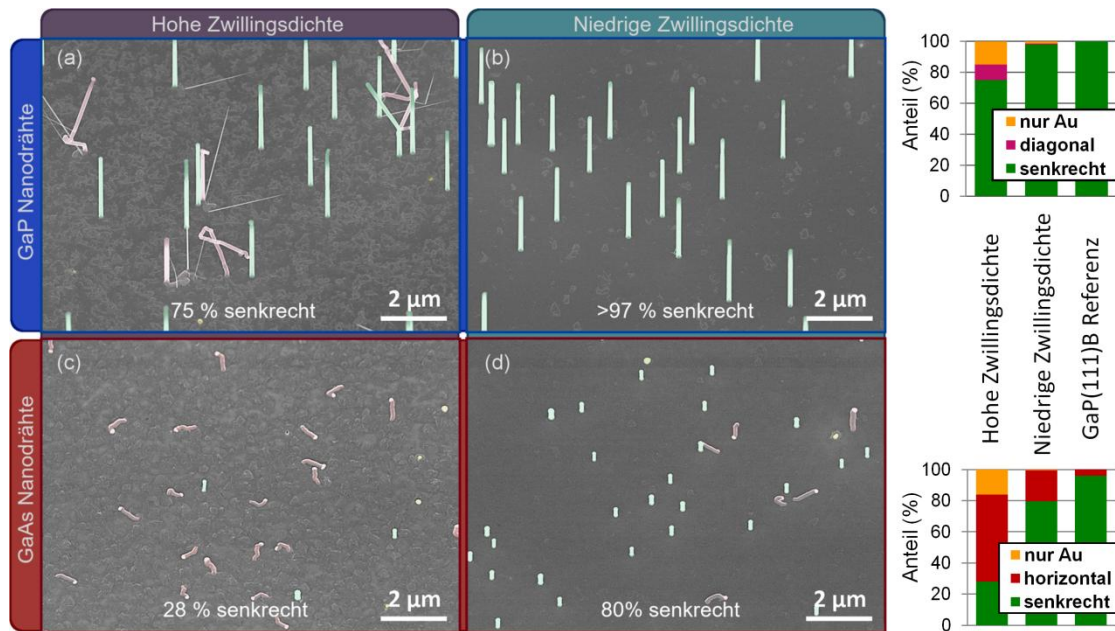


Abbildung 6.1: Repräsentative SEM Übersichtsaufnahmen von Nanodrähten auf GaP/Si(111)-Substraten mit verschiedenen Zwillingsdichten (unter 30°-Verkipfung aufgenommen). (a) und (b) zeigen GaP-Nanodrähte auf GaP/Si mit hoher bzw. niedriger Zwillingsdichte. (c) und (d) illustrieren entsprechende Wachstumsergebnisse für GaAs-Nanodrähte. Die Balkendiagramme zeigen die Anteile verschiedener Wachstumserscheinungen für verschiedene Substrate einschließlich einem GaP(111)B 3° Waferstückchen als Referenz. Für eine bessere Charakterisierung wurden die GaAs-Drähte nur kurz gewachsen, wodurch die Sichtbarkeit der RZGs nicht so deutlich ausfällt wie bei GaP.

6.1.1 GaAs- und GaP-Nanodrähte auf GaP-Schichten mit verschiedenen Zwillingsanteilen

Der starke Einfluss von RZGs auf das Nanodrahtwachstum ist auf den ersten Blick in den REM-Übersichtsaufnahmen aus Abbildung 6.1 ersichtlich. Ausschnitte (a) und (b) vergleichen das Wachstum von GaP-Nanodrähten auf GaP/Si(111)-Heterosubstraten mit zwei verschiedenen Zwillingsdichten. Die seitlich befindlichen Balkendiagramme zeigen den Anteil verschiedener Wachstumserscheinungen als Funktion des Substrattyps inklusive GaP(111)B Waferstücke als Referenz ohne Rotationszwillinge. Auf GaP-Schichten mit hoher Zwillingsdichte (Abbildung 6.1(a)) sind nur 75% der Nanodrähte senkrecht zur Substratoberfläche und ein wesentlicher Anteil weist unerwünschte Wachstumsrichtungen bzw. -verhalten auf, wie zur Substratoberfläche geneigtes Wachstum („diagonale Nanodrähte“) und unterdrücktes Nanodrahtwachstum („nur Au“). Schräge Nanodrähte wachsen von Anfang an diagonal zur Substratoberfläche und neigen dazu ihre Wachstumsrichtung mehrfach zu ändern. Überdies gibt es eine Vielzahl an dünnen, parasitär-gewachsenen Nanodrähten, welche überwiegend nicht-senkrecht sind und nicht in der Statistik berücksichtigt sind. Es ist anzumerken, dass Nanodrähte, welche anfangs senkrecht sind und später abknicken, auch als „senkrechte Nanodrähte“ geführt werden. All diese unerwünschten Wachstumsphänomene können drastisch reduziert werden, wenn stattdessen ein GaP/Si-Substrat mit geringer Zwillingsdichte verwendet wird, so dass der Anteil senkrechter Nanodrähte 97% übersteigt. Bevor sämtliche GaP-Nanodraht-Typen im Detail beschrieben werden, wird auf das Wachstum von GaAs-Nanodrähten eingegangen.

Bei GaAs-Nanodrähten wird derselbe Trend beobachtet. Hier ergibt Wachstum auf dem GaP/Si-Substrat mit hoher Zwillingsdichte 28% senkrechte Nanodrähte (Abbildung 6.1(c)), während eine Erniedrigung der Zwillingsdichte den Anteil senkrechter Nanodrähte erheblich steigert – hier auf 80% (Abbildung 6.1(d)). Im Gegensatz zu GaP-Nanodrähten werden keine diagonalen oder abknickenden Nanodrähte beobachtet. Stattdessen stellen Nanodrähte, welche entlang der Substratoberfläche wachsen, den Hauptdefekttypen dar. Diese Nanodrähte wechseln zwar öfters ihre Wachstumsrichtungen innerhalb der Substratebene, verlassen diese jedoch nie. Daneben gibt es, wie auch bei GaP, Au-Partikel, aus welchen kein Nanodraht wächst. Aus dem Vergleich von GaP- und GaAs-Nanodrähten, d. h. von Abbildung 6.1(a) mit (c) und Abbildung 6.1(b) mit (d), wird deutlich, dass es deutlich anspruchsvoller ist, senkrechte Nanodrähte zu wachsen, wenn diese heteroepitaktisch (GaAs) und nicht homoepitaktisch (GaP) sind. Dies liegt zum einen daran, dass GaAs-Nanodrahtwachstum auf GaP inhärent schwieriger ist. Das heißt, dass selbst bei sehr glatten GaP-Oberflächen – wie es bei GaP(111)-Waferstücken mit RMS-Werten kleiner 1 nm der Fall ist – stets weniger GaAs-Nanodrähte senkrecht wachsen (vgl. Balkendiagramm in Abbildung 6.1). Zum anderen liegt es daran, dass das Wachstum von GaAs-Nanodrähten empfindlicher auf Oberflächendefekte reagiert – insbesondere auf RZGs. Letzteres wird bei der Analyse von verschiedenen horizontalen GaAs-Nanodrähten besonders deutlich (vgl. Abbildung 6.8). Dass sich RZGs besonders bei heteroepitaktischem Nanodrahtwachstum schädlich auswirken, ist auch gut daran ersichtlich, dass eine Erniedrigung des Zwillingsanteils den Anteil senkrechter Nanodrähte bei GaAs-Nanodrähten mehr als verdoppelt (c vs. d), während der positive Effekt bei GaP-Nanodrähten geringer ausfällt (a vs. b).

6.1.2 Einfluss von Zwillingsgrenzen auf GaP-Nanodrahtwachstum

Im Folgenden werden die verschiedenen Wachstumsphänomene, die beim Wachstum von GaP-Nanodrähten auf GaP/Si-Substraten auftreten, im Detail behandelt.

Vertikale Nanodrähte. In Abbildung 6.2 sind Nanodrähte gezeigt, die unmittelbar in die zur Substratoberfläche vertikalen $[111]_B$ -Richtung wachsen.

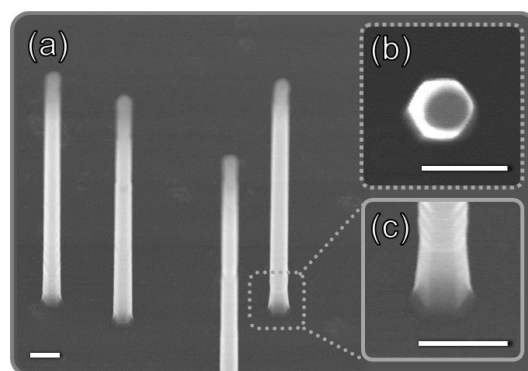


Abbildung 6.2: (a) Vertikale GaP-Nanodrähte auf GaP/Si(111) mit geringer Zwillingsdichte. Sie kennzeichnen sich durch einen hexagonalen Querschnitt (Draufsicht in (b)) und Kerben an den Seitenfacetten (c), welche Stapelfehler im Nanodraht anzeigen. Die Messbalken betragen 200 nm. Die Probenverkipfung beträgt 33° .

Diese Richtung stellt die übliche und erwünschte Richtung dar $[214]$, und wird beobachtet wenn die Drahtnukleation abseits von Substratdefekten wie RZGs erfolgt. Ihre Morphologie gleicht der von vertikalen Nanodrähten, welche auf GaP(111)_B Waferstücken hergestellt wurden (vgl. Abbildung 5.9(c)): sie besitzen einen hexagonalen Querschnitt mit $\{112\}$ -Seitenfacetten, welche

mehr oder weniger äquidistante Wülste bzw. Kerben aufweisen. Diese Wülste und Kerben spiegeln Stapelfehler innerhalb des Nanodrahtes wieder [106,131], welche typisch für in $\langle 111 \rangle$ B gewachsene III-V-Nanodrähte sind [103,131,251]. Es gilt anzumerken, dass ein paar der anfangs senkrechten Nanodrähte oben abknicken (vgl. Abbildung 6.1(a)). Da dasselbe Verhalten im selben Maße auch für GaP-Nanodrähte auf GaP(111)B Referenzsubstrate beobachtet wird (vgl. Abbildung 5.9(c)), wird dieses Verhalten auf Prozess-bedingte Instabilitäten zurückgeführt und ein Einfluss von RZGs ausgeschlossen.

Diagonale Nanodrähte, hingegen, wie jener aus Abbildung 6.3(a) hängen mit dem Auftreten von RZGs zusammen, da sie zum einen nur an RZGs hervortretend beobachtet werden und zum anderen besonders häufig auftreten, wenn die Zwillingsdichte des Substrats hoch ist. Da diese Nanodrähte ebenso einen hexagonalen Querschnitt und insgesamt dieselbe Morphologie wie vertikale Nanodrähte aufweisen, lässt sich schlussfolgern, dass die diagonalen Nanodrähte in eine $\langle 111 \rangle$ B-Richtung wachsen. Diese Schlussfolgerung wird weiter bekräftigt durch den Vergleich mit Nanodrähten, welche auf GaP(111)A gewachsen wurden. Die (wenigen) Nanodrähte, die hier senkrecht und folglich in $[111]$ A-Richtung wachsen, kennzeichnen sich durch eine andersartige Morphologie, bei welcher etwa 300 nm lange Segmente mit einem etwa dreieckigen Querschnitt um 60° gegeneinander verdreht sind (vergleiche Abbildung 4.3).

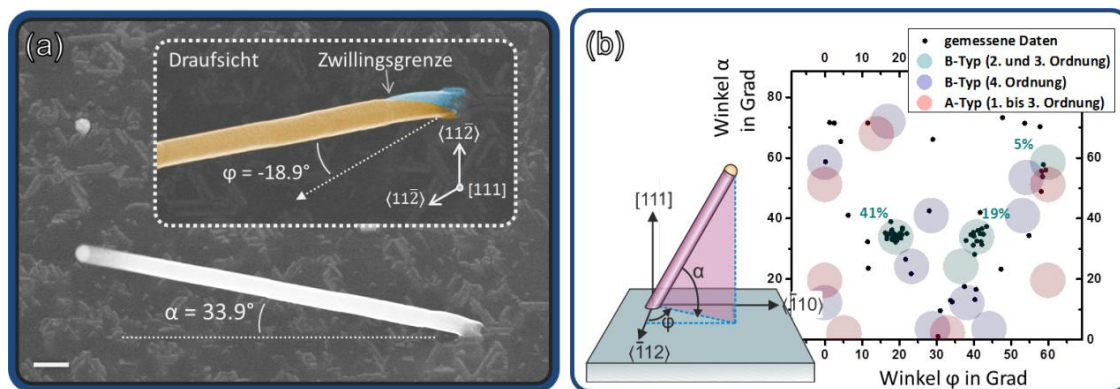


Abbildung 6.3: (a) Diagonaler GaP-Nanodraht, der an einer RZG entspringt, unter 33° Verkipfung und als Draufsicht aufgenommen. Der Winkel α beschreibt den Winkel zur (111) -Substratoberfläche und φ den Azimutwinkel zur nächsten $\langle 11-2 \rangle$ -Richtung (vergleiche Ref. [252] und das Schema in (b)). (b) enthält Winkelpaare von 75 verschiedenen diagonalen Nanodrähten. Die farblich gekennzeichneten Flächen illustrieren die relevanten, theoretisch vorhergesagten Richtungen, die durch (teils mehrfacher) 3D-Zwillingsbildung an $\{111\}$ -Facetten möglich sind. Dabei ist die Ordnung des Keims stets um 1 höher als die des zugehörigen Zwillings. Messbalken misst 200 nm.

Der größte Teil der diagonalen Nanodrähte kann über mehrfache Zwillingsbildung an $\{111\}$ -Facetten innerhalb des Nanodrahtfußes, entsprechend den Studien von Uccelli et al., erklärt werden [252]. Entsprechend ihrer Definition und Abbildung 6.3(b) beschreibt α den Winkel zwischen dem Nanodraht und der (111) -Ebene des Substrats und φ den Azimutwinkel zur nächsten $\langle 11-2 \rangle$ -Richtung. Die Bestimmung dieser Winkel in der vorliegenden Arbeit erfolgte an Hand von zwei REM-Aufnahmen mit verschiedenen Betrachtungsperspektiven und einer Auswertung wie im Anhang, Kapitel A.2, beschrieben. Für den Nanodraht, der in Abbildung 6.3(a) gezeigt ist, ist α gleich $33,9^\circ$ und φ gleich $-18,9^\circ$, was in sehr guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von Uccelli et al. für Zwillingsbildung erster Ordnung ist (Keime zweiter Ordnung mit B-Typ Polarität, α gleich $33,8^\circ$ und φ gleich $\pm 18,9^\circ$). Darüber hinaus, ist die Zwillingssebene innerhalb des Nanodrahts, welche in unmittelbarem

Kontakt zum Substrat steht, zu sehen. Für eine bessere Sichtbarkeit sind die beiden Nanodrahtsegmente mit Falschfarben kodiert. In Abbildung 6.3(b) sind die Winkelpaare für weitere 75 diagonale Nanodrähte aufgetragen. Mit einer Toleranz von $\pm 5^\circ$ für α und φ lassen sich 65% der Nanodrähte zu B-Typ Keimen zweiter und dritter Ordnung zuschreiben, welche entsprechend zu Zwillingen 1. und 2. Ordnung führen. Nur ein kleiner Anteil von 9% ist auf Zwillinge dritter Ordnung und höher zurückzuführen. Des Weiteren lassen sich nur sehr wenige Nanodrähte A-Typ Keimen zuordnen, was in Übereinstimmung mit dem Befund ist, dass diagonale Nanodrähte einen hexagonalen Querschnitt aufweisen und entsprechend B-polar sind. Eine wahrscheinliche Erklärung für die Entstehung solcher diagonaler Nanodrähte ist die folgende: Au-Partikel an einer RZG benetzen anfangs zeitgleich eine α - und eine β -Domäne. Wenn das Wachstum beginnt, finden Nukleation und Wachstum auf beiden Domänen statt, was zur Bildung einer Zwillingsgrenze innerhalb des Nanodrahts führt. Je größer die Kontaktfläche zwischen dem Au-Partikel und dem jeweiligen Nanodrahtteil ist, desto größer ist die Nukleationswahrscheinlichkeit an der entsprechenden Grenzfläche. Aus diesem Grund ist eine der kristallographischen Orientierungen gegenüber der anderen begünstigt, welche somit die finale Kristallorientierung des Nanodrahts bestimmt.

Horizontale Nanodrähte. Der folgende Abschnitt widmet sich einem Wachstumsphänomen, welches insbesondere für GaP/Si(111)-Substrate mit einem hohen Zwillingsanteil relevant ist. Wie in Abbildung 6.4 gezeigt, gibt es GaP-Nanodrähte, welche zunächst horizontal entlang von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen wachsen. Diese ändern ihre Wachstumsrichtungen immer dann in die senkrechte $[111]_B$ -Richtung, sobald keine RZG mehr in unmittelbarer Nähe ist. Entsprechend ist ihr senkrechter Teil kürzer als der von ausschließlich senkrechten Nanodrähten. Bisher gibt es keine Berichte zu horizontalem Nanodrahtwachstum, das bevorzugt in die $\langle 110 \rangle$ -Richtung stattfindet. Typischerweise erfolgt horizontales VLS-Nanodrahtwachstum auf (111)-Substraten in $\langle 112 \rangle$ -Richtung [226–228], was auch für GaAs-Nanodrähte auf GaP(111)B dieser Arbeit der Fall ist (vgl. Kapitel 5.2). Hierbei stellt die Wachstumsfacette eine $\{111\}$ -Ebene dar, deren Normalenvektor projiziert auf die Substratoberfläche in Wachstumsrichtung weist. Dies zeigt, dass das hier beobachtete horizontale Wachstum entlang von RZGs verläuft, obwohl die jeweiligen RZGs nicht direkt sichtbar sind, da sie von dem (horizontalen) Nanodraht verdeckt sind.

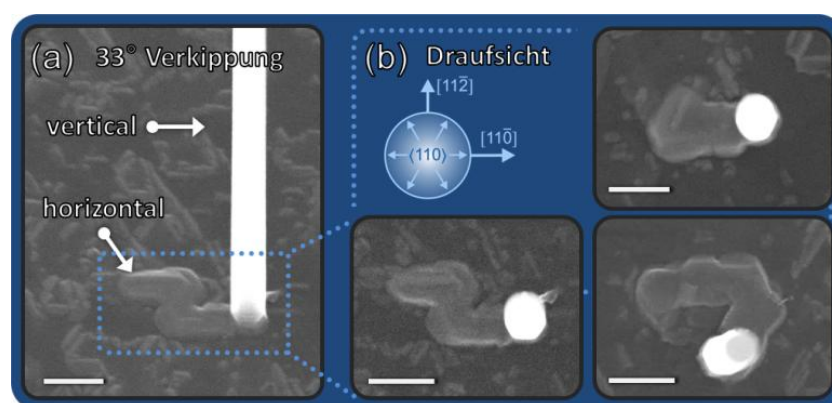


Abbildung 6.4: GaP-Nanodrähte, die zunächst horizontal entlang einer RZG in $\langle 110 \rangle$ -Richtung wachsen und später in die vertikale $[111]_B$ -Richtung. In (a) wird ein solcher unter 33° Verkipfung und in (b) derselbe sowie weitere Nanodrähte in der Draufsicht gezeigt. Die Messbalken betragen 200 nm.

Es stellen sich drei Fragen: 1. Weshalb tritt überhaupt horizontales Wachstum auf? 2. Weshalb findet dieses nicht in eine $\langle 112 \rangle$ -Richtung, sondern entlang von RZGs statt? 3. Weshalb ändert

ein horizontaler Nanodraht seine Wachstumsrichtung in die Vertikale, sobald er eine RZG verlässt? Zunächst soll Frage 2 behandelt werden: Ausheizexperimente (ohne Nanodrahtwachstum, hier nicht gezeigt) offenbarten, dass Au-Partikel bei erhöhten Temperaturen mobil sind und jedoch von RZGs festgehalten werden: Während sich unmittelbar nach der Au-Deposition nur rund 10% der Partikel an RZGs befinden, steigt der Anteil auf etwa 40% durch einen Annealingschritt (10 min, $>550^{\circ}\text{C}$). Dies lässt sich durch eine Erniedrigung der Gesamtgrenzflächenenergie erklären, wenn ein Au-Partikel eine RZG benetzt. Während des Drahtwachstums bleibt der Au-Partikel auf der RZG und wird an ihr entlang durch Material, das sich an der Au/Nanodraht-Grenzfläche ausscheidet, verschoben. Diese Grenzfläche ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine $\{111\}$ -Grenzfläche, da diese im Allgemeinen die niedrigste Grenzflächenenergie besitzen [109] und auch in dieser Arbeit bei in $\langle 112 \rangle$ -Richtung verlaufende GaAs-Nanodrähte festgestellt wurde (vgl. Abbildung 5.5). Folglich besteht ein Azimutwinkel von 30° zwischen der Wachstumsrichtung in $\langle 110 \rangle$ und der Projektion des Normalenvektors der Wachstumsfront auf die Ebene (d. h. $\langle 112 \rangle$), was später schematisch in Abbildung 6.15(a) gezeigt ist. Die Antwort auf die erste und dritte Frage erfordert ein detailliertes Nukleationsmodell und wird in Kapitel 6.2 behandelt.

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Erscheinung dünner **parasitärer Nanodrähte**. Diese sind meist zur Substratoberfläche geneigt und treten besonders häufig beim Wachstum auf GaP/Si mit hoher Zwillingsdichte auf. Es scheint, dass deren Bildung eng mit dem Vorkommen horizontaler Nanodrähte verknüpft ist. So finden sich auffällig viele der parasitären Nanodrähte in der Nähe von Nanodrähten, die anfangs horizontal verlaufen, wie in Abbildung 6.5 für einige Nanodrähte beispielhaft gezeigt. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass diese unmittelbar am oder gar auf dem horizontalen Nanodraht befindlich sind. Vermutlich kommt es während des horizontalen Wachstums zur Abspaltung kleiner Au-Partikel vom ursprünglichen Au-Partikel, die durch RZGs hervorgerufene Unebenheiten in der Substratoberfläche begünstigt wird. Für die Bildung parasitärer Nanodrähte an nicht-horizontalen Nanodrähten wie in Abbildung 6.5(d) sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ähnliche Abspaltungsprozesse vor dem Wachstumsbeginn verantwortlich.

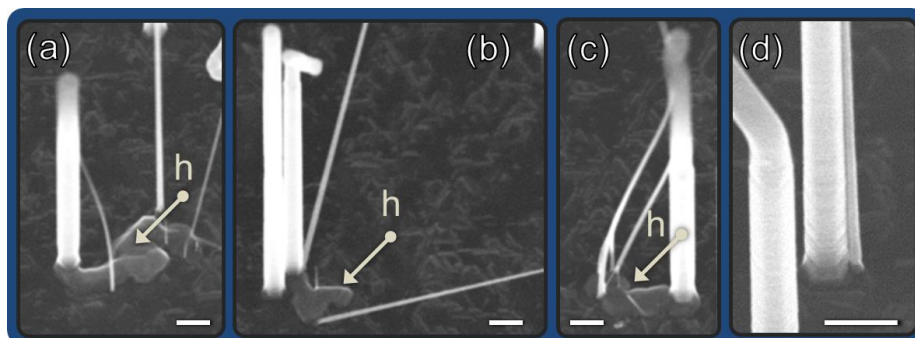


Abbildung 6.5: Dünne parasitär gewachsene GaP-Nanodrähte, von welchen sich die Mehrheit sich bei horizontalen Nanodrahtsegmenten, wie in (a), (b) und (c) mit Pfeilen indiziert, befindet. (d) zeigt einen parasitären Nanodraht unmittelbar neben einem senkrechten Nanodraht (mit vorgesehenem Durchmesser, der von der Größe der abgeschiedenen Au-Partikel definiert wird). Messbalken: 200 nm; Verkippung: 30° .

Die Erscheinung von Au-Partikeln ohne Nanodrahtwachstum („nur Au“) wird erst in Kapitel 6.1.4 behandelt, da dasselbe Phänomen auch bei GaAs-Nanodrahtwachstum (das im nächsten Kapitel ausführlich behandelt wird) beobachtet wird.

6.1.3 Einfluss von Zwillingsgrenzen auf GaAs-Nanodrahtwachstum

Dieses Kapitel befasst sich mit dem (heteroepitaktischen) Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP/Si(111)-Substraten und den Wachstumsphänomenen, die dabei auftreten.

Abbildung 6.6 zeigt **senkrechte Nanodrähte** in $[111]_B$ -Richtung, welche – in Analogie zu GaP-Nanodrahtwachstum – die erwünschte und reguläre Wachstumsrichtung darstellt. Die Nanodrähte weisen einen hexagonalen Querschnitt mit den für VLS-Nanodrähte typischen $\{112\}$ Facetten auf $[108]$. Die mit orangenen Pfeilen indizierten Kerben sind ein klares Anzeichen für Stapelfehler $[106,131,242]$ und sind bei längeren GaAs-Nanodrähten ($> 1\mu\text{m}$) mit ansonsten gleichen Wachstumsparametern besonders deutlich zu sehen (vgl. Abbildung 5.4(a) und (b)).

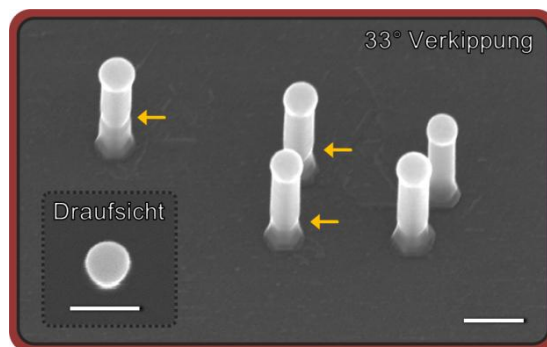


Abbildung 6.6: Vertikale GaAs-Nanodrähte auf GaP/Si(111) mit geringer Zwillingsdichte. Sie besitzen einen hexagonalen Querschnitt mit $\{112\}$ -Seitenfacetten. Die orangenen Pfeile zeigen Kerben an, die auf Stapelfehler rückschließen lassen. Die Balken messen 200 nm.

Horizontale Nanodrähte. Wie in Kapitel 5.2 bereits erwähnt, neigen GaAs-Nanodrähte auf GaP(111)B dazu horizontal entlang der Substratoberfläche zu wachsen. Dieses Verhalten ist mit zwei wesentlichen Aspekten verknüpft. Einerseits ist vertikales Drahtwachstum auf GaP (vermutlich wegen Gitterspannungen) inhärent erschwert, was auch auf den sehr glatten GaP(111)B Waferstücken ($\text{RMS} < 1\text{ nm}$) zu horizontalem Nanodrahtwachstum vorzugsweise in $\langle 112 \rangle$ -Richtung führt (vgl. Balkendiagramm in Abbildung 6.1 und Kapitel 5.2). Dasselbe Verhalten wird auf GaP/Si(111) beobachtet sofern kein Oberflächendefekt ersichtlich ist (vgl. Abbildung 6.7(a)).

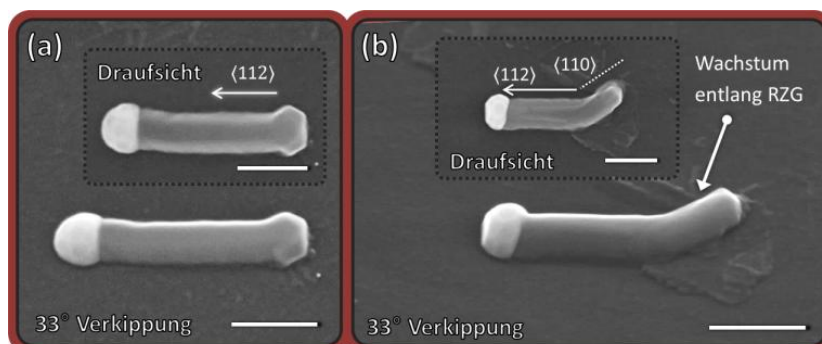


Abbildung 6.7: Horizontale GaAs-Nanodrähte auf GaP/Si(111). (a) Horizontales Nanodrahtwachstum in $\langle 112 \rangle$ -Richtung ohne erkennbaren Substratdefekt. (b) Nanodraht, der zunächst entlang einer RZG in $\langle 110 \rangle$ -Richtung wächst und beim Verlassen der RZG sein Wachstum in $\langle 112 \rangle$ fortsetzt. Die Messbalken betragen 200 nm.

Andererseits ist das Auftreten von horizontalen Nanodrähten unmittelbar mit Oberflächen-defekten wie RZGs verknüpft. Der Nanodraht in Abbildung 6.7(b) beginnt sein Wachstum an einer RZG, setzt dieses entlang einer RZG in $\langle 110 \rangle$ -Richtung fort, ehe er die RZG verlässt und in eine $\langle 112 \rangle$ -Richtung weiter wächst.

Ähnlich verhält es sich mit dem Nanodraht aus Abbildung 6.8(a): dieser wächst zunächst entlang $\langle 112 \rangle$ bis er auf eine RZG trifft und von dort an entlang dieser in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung weiter wächst. Das bedeutet, dass RZGs horizontales Wachstum auf die gleiche Weise lenken, wie es bei GaP-Nanodrähten der Fall ist (vgl. Abbildung 6.4). Im Unterschied zu GaP-Nanodrähten bleiben horizontale GaAs-Nanodrähte jedoch stets horizontal – verlassen also niemals die Substratebene, wenn sie eine RZG verlassen. Zwei extremere Beispiele für das richtungsweisende Verhalten von RZGs sind in Abbildung 6.8(b) und (c) gezeigt. Die stark von RZGs texturierte Oberfläche des GaP/Si-Substrats mit hoher Zwillingsdichte verursacht einige Richtungswechsel. In Abbildung 6.8(c) ist bemerkenswert, dass die Wachstumsrichtung und -facette in zwei verschiedene azimutale Richtungen zeigen, nämlich $\langle 112 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$, welche ein Winkel von 30° trennt. Dies stützt die auf S. 64 aufgestellte These, dass (horizontales) Wachstum entlang RZGs auch über $\{111\}$ -Wachstumsfacetten erfolgt.

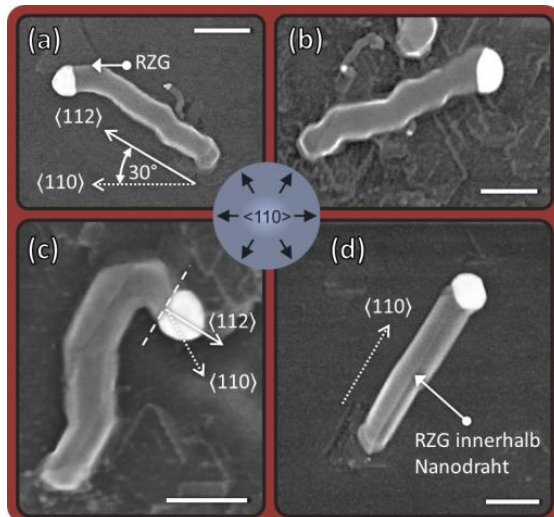


Abbildung 6.8: Horizontale GaAs-Nanodrähte mit diversen Auffälligkeiten. (a) Nanodraht wächst in $\langle 112 \rangle$ bis er auf eine RZG trifft und dann entlang dieser in $\langle 110 \rangle$ weiterwächst. (b) und (c) zeigen Nanodrähte mit mehrfachen Richtungswechseln zwischen $\langle 112 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. (d) Nanodraht, der an einem Rotationszwilling entspringt und längs mit einer Kerbe durchgezogen ist, welche wahrscheinlich selbst eine Rotationszwillingsgrenze darstellt.

In Abbildung 6.8(d) ist ein Nanodraht einer eher selten beobachteten Gattung zu sehen, der eine bemerkenswerte Morphologie aufweist. Er entspringt an einem Rotationszwilling und ist durchzogen von einer Kerbe in die Wachstumsrichtung, welche ihn in zwei Teile gliedert. Zudem besteht seine Wachstumsfront aus zwei Facetten, die zueinander zeigen. Dies deutet stark darauf hin, dass der Nanodraht selbst eine RZG enthält, welche wahrscheinlich durch zeitgleiche Nukleation auf der α - und der β -Domäne entstand. Dieser Draht-Typ stellt die einzige beobachtete Ausnahme dar für Wachstum in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung abseits von RZGs.

Es ist jedoch wichtig hervorzuheben, dass horizontales Wachstum von GaAs-Nanodrähten nicht allein durch RZGs hervorgerufen wird. Bei der Probe mit geringem Zwillingsanteil beispielsweise (vgl. Abbildung 6.1(d)), können nur rund 45% der horizontalen Nanodrähte eindeutig RZGs zugeordnet werden, 25% beginnen an undefinierten Defekten zu wachsen (womöglich sehr kleine Rotationszwillinge) und bei 30% der Drähte ist kein Oberflächendefekt ersichtlich (vgl. Abbildung 6.7a). Entsprechend, ergibt Wachstum auf GaP(111)B, welches frei von markanten Oberflächendefekten ist, rund 5% horizontale Nanodrähte (vgl. Statistik in Abbildung 6.1). Wie horizontales Drahtwachstum vermutlich initiiert, wird auf S. 52 diskutiert.

6.1.4 Auftreten von Au-Partikeln ohne Nanodrahtwachstum

Wie eingangs in Kapitel 6.1.1 erwähnt wurde gibt es sowohl bei GaAs- und GaP-Wachstums-experimenten auf GaP/Si(111)-Heterosubstraten Au-Partikel, aus welchen kein Nanodraht hervorgeht („nur Au-Partikel“). Diese Erscheinung wird bei GaP- und GaAs-Nanodrahtwachstum in gleichem Ausmaß und derselben Tendenz beobachtet: je niedriger die Zwillingsdichte, desto geringer fällt der Anteil von Au-Partikeln ohne Nanodraht aus. Im Falle von GaP(111)B-Waferstückchen als Substrat, d.h. es sind keine Rotationszwillinge vorhanden, wächst aus jedem Au-Partikel ein Nanodraht; bei GaP/Si-Substraten mit geringer Zwillingsdichte liegt der Anteil von Au-Partikeln ohne Nanodraht zwischen 0.5% und 1.5%, und bei GaP/Si-Substraten mit hoher Zwillingsdichte reicht er gar von 15% bis 16%.

Trotz dieser eindeutigen Abhängigkeit von der Zwillingsdichte, scheinen viele dieser Au-Partikel nicht in der Nähe von RZGs zu sein, wie beispielsweise in Abbildung 6.9(a) und (b) zu sehen. Vermutlich befinden sich solche Au-Partikel auf einer Rotationszwillingsdomäne (RZD) und bedecken deren gesamte Oberfläche, so dass sie eine direkte Beobachtung der RZDs verhindern. In diesem Zusammenhang ist relevant, dass RZDs auch Durchmesser weit unter 100 nm haben können.

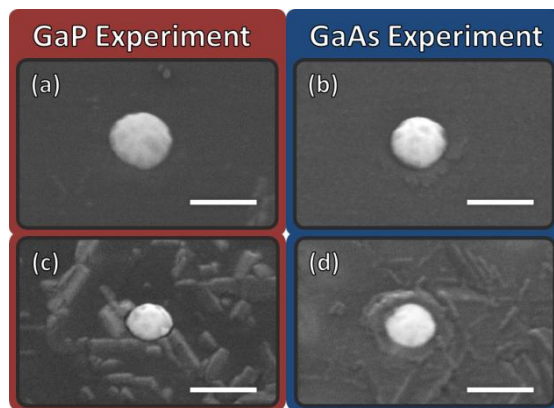


Abbildung 6.9: Kein Nano-drahtwachstum trotz Au-Partikel und geeigneten Präkursor-flüssen („nur Au“) – (a) und (b) auf GaP/Si(111)-Substraten mit geringer Zwillingsdichte, (c) und (d) mit hoher Zwillingsdichte. Die Maßstäbe betragen 200 nm.

Eine mögliche Erklärung des Unterdrückungsmechanismus ist in Abbildung 6.10 skizziert. Die linke Seite zeigt einen Au-Partikel vor dem Wachstum, der die Oberfläche eine RZD vollständig bedeckt, von oben und von der Seite.

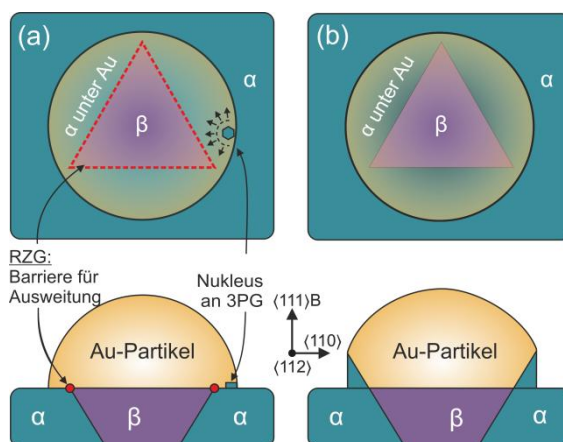


Abbildung 6.10: Plausibler Mechanismus für die Unterdrückung von Nanodrahtwachstum.

(a) Au-Partikel auf einer RZD (β) vor dem Wachstum, (b) und nach dem Wachstum.

Es ist bekannt, dass beim VLS-Wachstum Nukleationsprozesse sich auf Nukleation an der Dreiphasengrenze für die meisten Wachstumsbedingungen beschränken [102,253]. Sobald ein

stabiler Nukleus an der Dreiphasengrenze entstanden ist, weitet sich dieser bis zur RZG aus, so dass sich eine ringförmige Schicht bildet. Wachstum über die RZG hinweg wird massiv erschwert sein, da (einzelne) Atome auf bzw. hinter der RZG energetisch ungünstige Positionen einnehmen müssten, welche in lokalen Spannungen und in den unterschiedlichen atomaren Konfigurationen der α - und der β -Domäne begründet sind. Für Wachstum auf der β -Domäne müssten sich Nuklei fern von der Dreiphasengrenze bilden, was einen sehr unwahrscheinlichen Prozess (insbesondere für Au-katalysiertes VLS-Wachstum [84]) darstellt. Zudem müsste für eine vollständige zwillingsfreie Schicht ein Nukleus auf der β -Domäne in Stapelfehlerkonfiguration (bzgl. der β -Domäne) vorliegen. Stattdessen werden wiederholt weitere Nuklei an der Dreiphasengrenze auf zuvor entstandenen ringförmigen Schichten entstehen. Dieser Vorgang kommt zum Erliegen, sobald der Au-Partikel entweder zu verzerrt ist, um die Wachstumsfront zu benetzen oder die Wachstumsfront zu verjüngt ist, um weiteres Wachstum auf ihr zu ermöglichen (vgl. Abbildung 6.10(b)).

6.2 Nukleationsmodell

Im Folgenden wird ein quantitatives Modell vorgestellt, welches auf der klassischen Keimbildungstheorie und der Nukleation an bevorzugten Grenzflächen (*engl.* preferential interface nucleation [118]) basiert. Mithilfe dessen wird erklärt, weshalb horizontale Nanodrähte im Falle von heteroepitaktischem Nanodrahtwachstum stets horizontal bleiben, während sie bei Homoepitaxie ihr Wachstum in die senkrechte [111]-Richtung fortsetzen, wenn keine RZG gegenwärtig ist. Das Modell knüpft eng an vorhergehende experimentelle und theoretische Arbeiten an, welche das partikelunterstützte Wachstum von Nanodrähten und assoziierte Wachstumsphänomene beschreiben [84,102–108] (siehe auch Kapitel 2.3). Diese Studien befassen sich jedoch ausschließlich mit freistehenden Nanodrähten. Für das hier vorgestellte Modell werden diese Grundgedanken adaptiert, um das horizontale Wachstum von Nanodrähten entlang der Substratoberfläche mit und ohne Zwillingsgrenzen zu erklären. Die Berechnungen zeigen, dass allein Verspannung (verursacht durch die Fehlanpassung zwischen Nanodraht und Substrat) entscheidend für die finale Wachstumsrichtung sein kann. Das Modell wurde in enger Zusammenarbeit mit Lars Winterfeld ausgearbeitet. Dabei bin ich mit dem Grundgedanken einer vorzugsweisen Nukleation verbunden mit anschließendem Lagenwachstum, Modellskizzen und bereits aufgestellten Basisgleichungen (6.1 – 6.4) an L. Winterfeld herangetreten. Insbesondere übernahm dieser die Ausarbeitung einer kompakten, allgemeinen mathematischen Beschreibung, schrieb den Code zur Berechnung von p_i und führte DFT-Rechnungen zur Ermittlung der Grenzflächenenergie γ_{SW} durch.

6.2.1 Allgemeine Beschreibung des Nukleationsmodells

Zunächst soll das Nanodrahtwachstum abseits von RZGs beschrieben werden. In dem *Birth-and-spread*-Bild wird die Wachstumsrichtung eines Nanodrahts durch den Ort und die Ausrichtung des Nukleus bestimmt. Da Keimbildung an Phasengrenzen wegen der Auslöschung zuvor bestehender Grenzflächen sehr wahrscheinlich ist, sind nur die in Abbildung 6.11 eingezeichneten Positionen (1), (1'), (2) und (2') von Relevanz. Dabei befinden sich die Positionen (1) und (2) an einer Dreiphasengrenze und die Positionen (1') und (2') an einer Vierphasengrenze. Grundsätzlich gilt, dass Nukleation an Position (1) oder (1') in einer zusätzlichen Lage am Ende des Nanodrahtes (Material W) führt und somit eine Verlängerung des horizontalen Wachstums hervorruft. Nukleation an Position (2) oder (2') hingegen verursacht das Wachstum einer Lage von Material W auf der Substratoberfläche (Material S), wodurch

senkrechtes Nanodraht-Wachstum hervorgerufen wird. Die Gasphase ist mit V und die Flüssigphase mit L gekennzeichnet. Aufgrund der hohen Stabilität von (111)-Grenzflächen, sowohl für GaAs als auch für GaP, ist die W-L-Grenzfläche meistens (111)-terminiert. Dadurch ergibt sich ein Winkel von etwa 70.5° zwischen dem Substrat und der W-L Grenzfläche für B-polare Grenzflächen und ein Winkel von 109.5° für A-polare Grenzflächen. Da die große Mehrheit an untersuchten Nanodrähten eine B-polare W-L-Grenzfläche aufweist (vgl. Abbildung 5.5), gibt die schematische Darstellung in Abbildung 6.11 diesen Fall wieder. Nichtsdestoweniger sind das Model und die folgende mathematische Beschreibung auch für A-polare W-L-Grenzflächen gültig.

Für die Wachstumsrichtung des Nanodrahtes ist die relative Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit (p_i) der jeweiligen Nukleusposition i ($i = 1, 1', 2, 2'$) ausschlaggebend. Bei der Wachstumstemperatur T gilt: $p_i \propto \exp\left[-\frac{\Delta G_i^*}{k_B T}\right]$, wobei ΔG_i^* die Änderung der freien Enthalpie beim kritischen Keimradius r_i darstellt. Demzufolge ist eine Nukleation günstig, wenn ΔG_i^* einen kleinen Wert annimmt. Da ΔG_i^* die freie Enthalpie vor und nach der Nukleation bei konstanter Temperatur und Druck vergleicht, lässt es sich auf folgende Weise ausdrücken: $\Delta G_i = -N\Delta\mu + \Delta I_i$. Dabei stellt der erste Summand einen Volumenterm dar, der beschreibt wieviel Energie durch die Kristallisation frei wird, und der zweite Summand (ΔI_i) gibt die zusätzliche Grenzflächenenergie an, die durch den Nukleus entsteht. Weiter steht $\Delta\mu$ (> 0) für die Differenz der chemischen Potentiale eines III-V-Paares in der Flüssig- und in der Festphase, und N für die Anzahl der Atome, aus denen der Keim besteht. Die Grenzflächenenergie ΔI_i lässt sich als Summe zweier Teile auffassen: einem Teil, der von Grenzflächen stammt, die parallel zur Substratoberfläche liegen und die Grundfläche des Nukleus A besitzen, und einem Teil, der von der lateralen Grenzfläche P herrührt. Damit ergibt sich $\Delta I_i = P\Gamma_i + A\Delta\gamma_i$. Hierbei, lässt sich P aus der Multiplikation des Keimumfangs und der effektiven Höhe \tilde{h} errechnen. Für (111)-terminierte Seitenfacetten und einer tatsächlichen Keimhöhe h beträgt $\tilde{h} = h/\sin(70.5^\circ)$. Γ_i und γ_i besitzen jeweils die Einheit Energie pro Fläche und berechnen sich für die verschiedenen Nukleuspositionen unterschiedlich, was im Folgenden für die einzelnen Positionen näher betrachtet wird.

Ein Nukleus an Position (1) wächst homoepitaktisch auf dem Nanodraht des Materials W auf. Dabei verschiebt er die W-L-Grenzfläche, welche parallel zu W(111) ist, in Richtung des Tropfens und erzeugt zusätzliche laterale Grenzflächen. Ein Teil α_1 dieser Grenzfläche P ist in Kontakt mit der Gasphase (in Abbildung 6.11(d) in Grün hervorgehoben), wo die L-V-Grenzfläche durch eine W-V-Grenzfläche ersetzt wird. Der übrige Teil von P , d.h. $(1 - \alpha_1)$, bildet eine neue W-L-Grenzfläche (in Gelb kenntlich gemacht). Mit den zugehörigen Grenzflächenenergien γ_{WV} und γ_{WL} (Einheit: Energie pro Fläche) ergibt sich für den Grenzflächenterm ΔI_1 :

$$\Delta I_1 = P(\alpha_1 (\gamma_{WV} - \gamma_{LV}) + (1 - \alpha_1)\gamma_{WL}) \quad (6.1)$$

Aus Gründen der Klarheit und Greifbarkeit sind die Nuklei in Abbildung 6.9 als gleichseitige Sechsecke dargestellt, bei welchen $\alpha = 1/6$ beträgt. Die allgemein gehaltene Form der Gleichungen erlaubt zusätzlich auch die Betrachtung anderer Nukleusformen, was in der Dissertation von L. Winterfeld diskutiert wird [5].

Position (1') unterscheidet sich von Position (1) darin, dass ein Teil $\beta_{1'}$ der lateralen Nukleusfläche (in Blau hervorgehoben) in Kontakt mit dem Substrat und nicht der Flüssigphase ist. Entsprechend wird dort S-L-Grenzfläche durch S-W-Grenzfläche ersetzt, während der Rest von P , d.h. $(1 - \alpha_{1'} - \beta_{1'})$, W-L-Grenzfläche erzeugt.

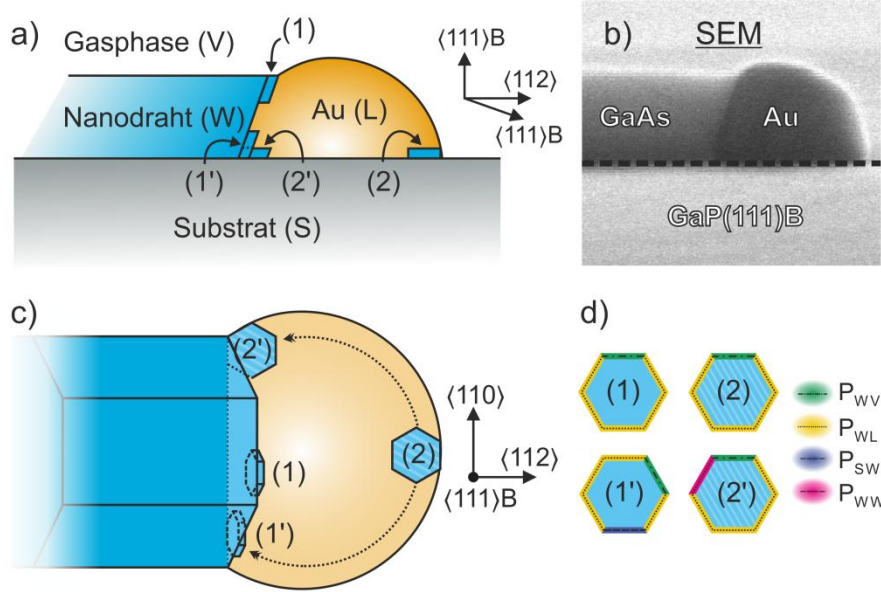


Abbildung 6.11: Nukleationsmodell mit horizontalem Nanodraht, der in $\langle 112 \rangle$ gerichtet ist – betrachtet von der Seite sowohl schematisch (a) als auch via REM (b) sowie in der Draufsicht (c). Die relevanten Nuklei positionen und beteiligten Phasen sind gekennzeichnet. (d) Draufsicht auf die relevanten Nuklei und deren jeweiligen lateralen Grenzflächen. Die Strichelung zeigt die Grenzfläche mit dem darunterliegenden Substrat an.

$$\Delta I_{1'} = P(\alpha_{1'}(\gamma_{WV} - \gamma_{LV}) + \beta_{1'}(\gamma_{SW} - \gamma_{SL}) + (1 - \alpha_{1'} - \beta_{1'})\gamma_{WL}) \quad (6.2)$$

Bei Position (2) wächst ein Nukleus, im Unterschied zu Position (1) und (1'), auf dem Substrat des Materials S auf (anstatt auf W). Folglich wird die S-L-Grenzfläche der Fläche A durch eine W-L-Grenzfläche ersetzt und zusätzlich entsteht eine Grenzfläche zwischen dem Nukleus und dem Substrat (S-W). Demzufolge:

$$\Delta I_2 = P(\alpha_2(\gamma_{WV} - \gamma_{LV}) + (1 - \alpha_2)\gamma_{WL}) + A\Delta\gamma \quad (6.3)$$

Dabei ist $\Delta\gamma = \gamma_{SW} + \gamma_{WL} - \gamma_{SL}$, welches im Falle von heteroepitaktischen Nanodrahtwachstum im Regelfall einen positiven Wert annimmt, wie es auch bei GaAs-Nanodrähten auf GaP der Fall ist.

Nuklei an Position (2') unterscheiden sich von jenen an Position (2) nur darin, dass ein Teil $\vartheta_{2'}$ ihrer lateralen Grenzfläche P sich im Kontakt mit Material W befindet:

$$\Delta I_{2'} = P(\alpha_{2'}(\gamma_{WV} - \gamma_{LV}) + (1 - \alpha_{2'} - 2\vartheta_{2'})\gamma_{WL}) + A\Delta\gamma \quad (6.4)$$

Im Weiteren werden alle extensiven Größen unter der Zuhilfenahme geometrischer Faktoren (b und c analog zu Ref. [103]) als Funktion der Nukleusgröße r ausgedrückt: die Grenzfläche $A = \frac{c}{2}r^2$, die Umfangsfläche $P = \tilde{h} b r$, und die Partikelzahl $N = \rho A h = \rho h \frac{c}{2}r^2$, wobei h die Höhe eines 2D Keims darstellt, der eine Doppelschicht (*engl.* bilayer) hoch ist, und ρ die Anzahl der Partikel pro Volumen. Im Falle eines gleichseitigen hexagonalen oder dreieckigen Keims entspricht r der Kantenlänge, und im Falle eines Kreises dem Radius. Das Wachstum beginnt sobald ein Nukleus eine kritische Keimgröße r_i^* übersteigt, ab welcher er stabil ist. r_i^* befindet sich am Maximum $\frac{\partial \Delta G_i(r=r_i^*)}{\partial r} = 0$, bei welchem die Bildungsenthalpie $\Delta G_i^* = \Delta G_i(r_i^*)$. Mit

$\Delta I_i = P\Gamma_i + A\Delta\gamma_i$ und $\Delta\gamma_i = 0$ für Position (1) und (1') ergeben sich für die kritische Keimgröße r_i^* und der kritischen Bildungsenthalpie ΔG_i^* folgende Zusammenhänge:

$$r_i^* = \frac{\tilde{h} b \Gamma_i}{c(q h \Delta\mu - \Delta\gamma_i)} \quad (6.5)$$

und

$$\Delta G_i^* = \frac{\tilde{h}^2 b^2 \Gamma_i^2}{2c(q h \Delta\mu - \Delta\gamma_i)} \quad (6.6)$$

Da die Nukleation einen thermisch aktivierten Prozess darstellt, lässt sich die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Nukleus an der Position i mit Hilfe von Boltzmann-Faktoren berechnen:

$$p_i = \frac{g_i \exp\left[\frac{\Delta G_i^*}{k_B T}\right]}{\sum_j g_j \exp\left[\frac{\Delta G_j^*}{k_B T}\right]} \quad (6.7)$$

Wegen der unterschiedlichen Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten jeder Position, sind Gewichtungsfaktoren g_i nötig, die eben diese angeben. Nukleation an Position (2') beispielsweise lässt sich nur an zwei konkreten Orten realisieren, so dass $g_{2'} = 2$. Nuklei an Position (2) hingegen lassen sich mit weit mehr Möglichkeiten realisieren, welche in Abbildung 6.11(b) mit einer Strichelung entlang dem unteren Umfang angedeutet sind. Als sinnvolle Näherung für g_2 wird die Anzahl der Atompositionen (ermittelt aus der Division des Umfangs durch die Gitterkonstante) herangezogen. Für repräsentative Nanodrähte ergibt sich $g_1 = 660$, $g_{1'} = g_{2'} = 2$ und $g_2 = 1150$.

6.2.2 Anwendung auf heteroepitaktisches Nanodrahtwachstum (GaAs)

Das folgende Unterkapitel befasst sich mit der Anwendung des oben beschriebenen Modells auf das heteroepitaktische Wachstum von Nanodrähten. Dies erfolgt am Beispiel vom Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B. Es wird sich zeigen, dass Gitterverspannung bedingt durch Gitterfehlpassung eine zentrale Rolle beim Wachstum horizontaler Nanodrähte spielt.

Im Folgenden werden konkrete Werte für das Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B zur Berechnung von p_i in Gleichung (6.7) eingesetzt. Wie in Abbildung 6.11 illustriert, werden hexagonale Nuklei mit $\alpha_1 = \alpha_{1'} = \beta_{1'} = \alpha_2 = \alpha_{2'} = \vartheta_{2'} = 1/6$ angenommen. Für eine hexagonale Grundfläche betragen die geometrischen Faktoren $b = 6$ und $c = 3\sqrt{3}$ (zum Vergleich: $b_{\text{Dreieck}} = 3$ und $c_{\text{Dreieck}} = \sqrt{3}/2$). Für die Bestimmung der Grenzflächenenergiwerte wird angenommen, dass der flüssige AuGa-Partikel (L) während des horizontalen Wachstums zu 40% aus Ga besteht. Diese Schätzung wird auf Basis von EDX-Messungen an TEM-Proben, welche 35% Ga ergeben, und der Erwartung, dass geringe Mengen Ga während der Kühlphase nach dem Wachstum ausscheiden, getroffen [254]. Die GaAs(111)/L-Grenzflächenenergie hängt wesentlich von der Zusammensetzung von L ab: für 20% Ga beträgt $\gamma_{WL}^{(0.2)} = 6.24 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ [102] und für reines Ga $\gamma_{WL}^{(1.0)} = 0.77 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ [113]. Lineare Interpolation ergibt $\gamma_{WL} = \gamma_{WL}^{(0.4)} = 4.87 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$. Gleichfalls sind konzentrationsabhängige (experimentell ermittelte) Werte für γ_{WL} in der Literatur zu finden: $\gamma_{LV}^{(0.0)} \approx 7.45 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ [255] und $\gamma_{LV}^{(1.0)} = 4.50 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ [111]. Hier ergibt lineare Interpolation

$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{(0.4)} = 6.27 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von GaAs und GaP, wird angenommen, dass beide Materialien ähnliche Grenzflächenenergiwerte zum flüssigen AuGa-Partikel besitzen ($\gamma_{SL} \approx \gamma_{WL}$), was experimentell gestützt wird: wären die beiden Werte wesentlich verschieden, wäre es nicht ohne weiteres möglich in Nanodrähten axiale Heteroübergänge in beide Richtungen zu erzeugen (vgl. Ref. [256]). Bei der Berechnung von γ_{WV} wird davon ausgegangen, dass der Keim (111)-orientierte Seitenfacetten aufweist und dass A- und B-polare Facetten zum gleichen Anteil vorliegen. Entsprechend wird γ_{WV} aus dem Mittelwert der jeweiligen Grenzflächenenergien berechnet; $5.12 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ für (111)A und $4.31 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ für (111B) [110]: $\gamma_{WV} = 4.72 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$. Für die GaP/GaAs-Grenzfläche konnten keine Werte in der Literatur gefunden werden, weshalb DFT-Rechnungen durchgeführt wurden, welche in der Dissertation von L. Winterfeld [5] beschrieben werden. Diese ergeben, dass $\gamma_{SW} = 0.33 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ fast ausschließlich von Verspannungsenergie $\gamma_{SW}^{\text{deform}}$ bestimmt wird und der chemische Anteil $\gamma_{SW}^{\text{chem}}$ gegen 0 geht. Da $\gamma_{SL} \approx \gamma_{WL}$, beträgt $\Delta\gamma$ ebenso $0.33 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$.

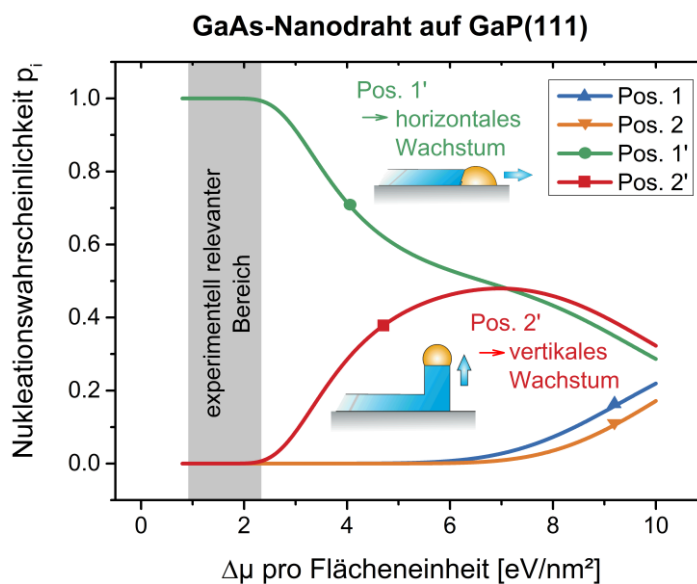


Abbildung 6.12: Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Nuklei in Abhängigkeit von der flächenbezogenen chemischen Potentialdifferenz für einen horizontalen GaAs-Nanodraht auf GaP(111)B, wobei sechseckige Keime angenommen werden. Der experimentell relevanter Bereich für $\Delta\mu$ ist grau hervorgehoben.

Mit diesen Werten und $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben sich die in Abbildung 6.12 gezeigten Nukleationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der chemischen Potentialdifferenz $\Delta\mu$, deren experimentell relevanter Bereich [112,257] grau hinterlegt ist. Dabei ist $\Delta\mu$ flächenbezogen, was durch Multiplikation mit ph erreicht wird, so dass es dieselbe Einheit wie $\Delta\gamma$ besitzt. Es ist deutlich zu sehen, dass innerhalb des experimentell relevanten Bereichs die Wahrscheinlichkeit für Nukleation an Position (1) und (2) verschwindend gering ist, während sie für (1') am höchsten ist und auch weit über der von (2') liegt (d.h. $p_{1'} \gg p_{2'}$). Es gibt zwei Gründe für den Vorzug von (1'): Zum einen erfordert Nukleation an Position (2) oder (2') aufgrund des Beitrags von $\Delta\gamma > 0$ zu ΔG_i^* einen hohen Energieaufwand. Zum anderen sind die an der Vierphasengrenze befindlichen Keime (1') und (2') gegenüber ihren Entsprechungen an der Dreiphasengrenze (1) und (2) begünstigt, da ein größerer Teil ihrer lateralen Grenzfläche in Kontakt mit dem Substrat S bzw. dem Draht W steht, so dass einerseits weniger neue Grenzfläche generiert und andererseits zuvor bestehende Grenzfläche beseitigt wird. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass nur sehr wenige Keime an Position (2') und die große Mehrheit an Keimen an Position (1') entstehen.

Diese Keime an Position (1') lösen das Wachstum einer zusätzlichen GaAs-Doppelschicht auf der geneigten W-L-Grenzfläche aus, und in Folge das Fortschreiten horizontalen Drahtwachstums. Diese Schlussfolgerung trifft auch auf horizontale GaAs-Nanodrähte zu, die auf einer RZG wachsen, denn RZGs befinden sich lediglich im Substrat und können nicht das Wachstum einer zusätzlichen Lage an der W-L-Grenzfläche verhindern. Dies ist in Abbildung 6.15 illustriert.

Als Zwischenfazit lässt sich festhalten, dass horizontale heteroepitaktisch gewachsene Nanodrähte ihr horizontales Wachstum aus dem folgenden Grund fortsetzen: Im Gegensatz zu einer Homo-Grenzfläche (welche streng genommen gar keine ist), führt die Hetero-Grenzfläche zwischen Draht und Substrat zu einem positiven Wert von γ_{SW} und damit zu einem erhöhten Wert von $\Delta\gamma$ ($\Delta\gamma = \gamma_{SW} + \gamma_{WL} - \gamma_{SL}$). Da mit zunehmender Größe von $\Delta\gamma$ die Wahrscheinlichkeit von Nukleation an Position (2') sinkt, ist die Nukleation an (1') für heteroepitaktisches Nanodrahtwachstum bevorzugt, so dass horizontales Wachstum fortgesetzt wird. Im Falle von GaAs-Nanodrähten auf GaP wird γ_{SW} – wie oben beschrieben – von Verspannungsenergie dominiert, was auch auf GaAs/InAs und GaP/InP zutrifft und in abgeschwächter Form auch auf GaP/InAs, wie weitere Rechnungen von L. Winterfeld ergaben [5]. So lässt sich festhalten, dass Verspannung eine entscheidende Rolle beim Wachstum horizontaler Nanodrähte in III-V-Heterosystemen spielt, insbesondere dann wenn γ_{WL} und γ_{SL} etwa gleich groß sind. Dieser Befund unterscheidet sich teils wesentlich von der Interpretation des Wachstumsmechanismus horizontaler GaAs-Nanodrähte auf InAs(111)B von Zhang et al., welche aussagen, dass Gitterfehlanpassung nur eine kleine oder gar keine Rolle bei der Bildung von horizontalen Nanodrähten spielt¹³ [226]. Sie argumentieren, dass die niedrigere Energie der GaAs/L- gegenüber der InAs/L-Grenzfläche ($\gamma_{SL} < \gamma_{WL}$) dazu führt, dass der AuGa-Tropfen (L) den Kontakt mit der Substratoberfläche (InAs) beibehält, wodurch horizontales Wachstum hervorgerufen wird. Dieses Argument ist durchaus relevant und muss betrachtet werden, was in dieser Arbeit auch der Fall ist: als Differenz $\gamma_{WL} - \gamma_{SL}$ in $\Delta\gamma$. Des Weiteren ist ihre Argumentation ausschließlich von thermodynamischer Natur und vernachlässigt sowohl die Kinetik des Wachstumsprozesses als auch den Beitrag der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Draht (γ_{SW}).

Zur Überprüfung des Modells, insbesondere seiner Vorhersage von Nukleation an der Vierphasengrenze, wurden die Stapelfehlerdichten horizontaler und vertikaler GaAs-Nanodrähte, die auf GaP(111)B gewachsen wurden, miteinander verglichen. Dazu wurde Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) an Nanodrähten ein und derselben Probe durchgeführt, welche in Abbildung 6.13 gezeigt sind. Der hier für die meisten Aufnahmen verwendete Beugungskontrast erlaubt es, Stapelfehler und andere Kristalldefekte deutlich sichtbar zu machen. Es ist zu sehen, dass der horizontale Nanodraht keine Stapelfehler aufweist, die parallel zur finalen Wachstumsfront verlaufen. Im Gegensatz dazu enthalten der senkrechte und der horizontale Nanodraht Stapelfehler, die parallel zur Substratoberfläche sind. Stapelfehler treten auf, wenn Nuklei in Stapelfehler-Konfiguration entstehen, was zur Bildung von Spiegelebenen (parallel zu (111)) bezüglich des darunter befindlichen Materials führt. Da die zusätzlich benötigte Energie sehr gering ist (0.11 eV/nm² [126]), ist dieser Defekt bei (freistehenden) III-V-Nanodrähten fast immer zu beobachten (vgl. Abbildung 6.13(a–c), [128,242,258] und Abbildung 5.4(a) und (c)).

¹³ wörtlich: „the lattice mismatch only plays a minor or no role in trace formation“ [226]

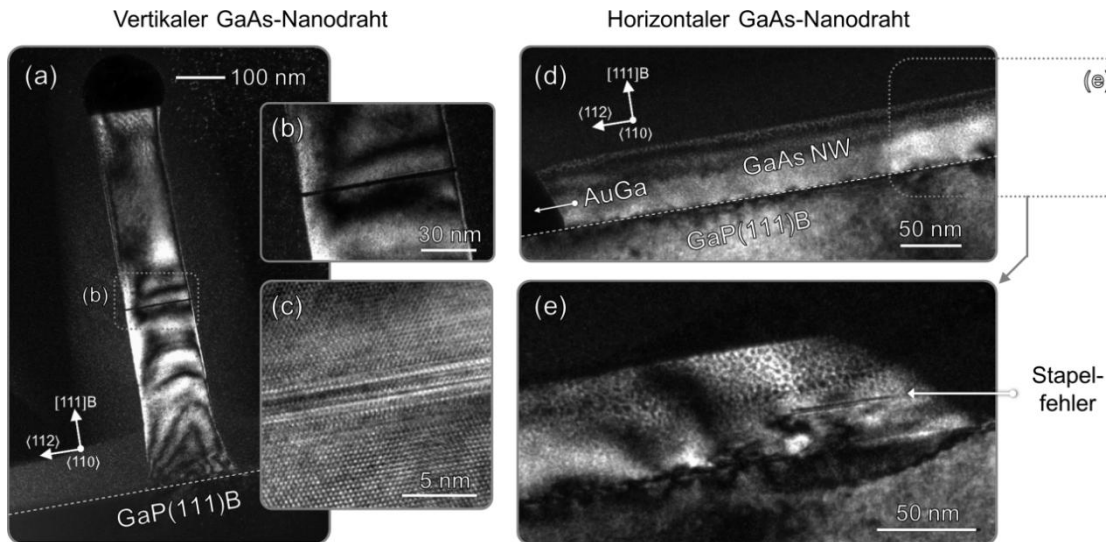


Abbildung 6.13: TEM an GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B. (a) zeigt einen vertikalen Nanodraht im Beugungskontrast. Dieser weist Stapelfehler auf, welche in (b) im Beugungskontrast und (c) in Hochauflösung in erhöhter Vergrößerung zu sehen sind. (d) und (e) enthalten Aufnahmen im Beugungskontrast eines horizontalen Nanodrahts, der im selben Prozess gewachsen wurde. Die einzigen sichtbaren Kristalldefekte sind Stapelfehler, die sich dort befinden, wo das Nanodrahtwachstum begann. Diese sind parallel zu Substratoberfläche und wurden entsprechend bei Nukleation an Position (2) oder (2') gebildet.

Im Gegensatz zu vertikalem Wachstum, das durch Nukleation an Position (2) an einer Dreiphasengrenze erfolgt, sagt das Modell Nukleation an einer Vierphasengrenze für das Wachstum horizontaler Nanodrähte vorher, d.h. an Position (1') und nicht (1). Nukleation in Stapelfehler-Konfiguration bei Position (1') schließt jedoch nicht nur die Entstehung einer Spiegelebene bezüglich des Nanodrahts ein, sondern auch die Bildung einer $\Sigma 3$ {511}/{111} Grenzfläche mit dem Substrat. Letztere ist vergleichbar mit einer RZG und erfordert mehr Energie als ein Stapelfehler aufgrund ihrer Inkohärenz und nicht-vorhandener Ladungsneutralität. Infolgedessen ist Nukleation in Stapelfehler-Konfiguration bei Position (1') wesentlich weniger wahrscheinlich als bei Position (1) und (2). In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass Nukleation bei Position (1) bei einem horizontalen Draht und Nukleation an Position (2) bei einem vertikalen Draht gleich wahrscheinlich sind, da es sich jeweils um homoepitaktische Nuklei handelt (vgl. Kapitel 6.2.3). Somit bestätigt die Abwesenheit von Stapelfehlern, die parallel zur Wachstumsfront horizontaler Nanodrähte verlaufen, das Nukleationsmodell und seine Vorhersage vorzugsweiser Nukleation an Vierphasengrenzen.

Tatsächlich ist die Beobachtung horizontaler III-V-Nanodrähte mit hoher kristalliner Güte weit verbreitet [226–228,259–261]. Obwohl freistehende III-V-Nanodrähte nur in Ausnahmefällen frei von Stapelfehlern sind, sind sämtliche horizontale Nanodrähte in den Studien zu horizontalem Drahtwachstum entweder völlig frei von Stapelfehlern oder zumindest frei von Stapelfehlern parallel zu ihrer Wachstumsfront. Oftmals ist zwar ein direkter Vergleich zwischen horizontalem und vertikalem Wachstum wegen unterschiedlichen Wachstumsparametern erschwert, in den Veröffentlichungen von Zhang et al. und Breuer et al. ist er aber direkt möglich [226,227]: TEM-Untersuchungen von Zhang et al. von InAs-Nanodrähten auf GaAs(111)B zeigen, dass horizontale Nanodrähte die ZB-Struktur aufweisen und frei von Stapelfehlern parallel zu ihrer Wachstumsfront sind (siehe Fig. 2 in [226]). Senkrechte Nanodrähte hingegen, welche entstehen,

sobald horizontale Nanodrähte auf andere horizontale Nanodrähte treffen, weisen eine Vielzahl an Stapelfehlern oder gar die WZ-Struktur auf (siehe Fig. 3(b) und (e) in [226]) – wie es auch für die gewählten Wachstumsparameter (450°C, $V/III = 44$) zu erwarten ist (vgl. mit Fig. 3(a) aus [103]). Dieselben Erscheinungen bei horizontalen und vertikalen Nanodrähten beobachten Breuer et al. bei GaAs-Nanodrähten, die auf Si(111) gewachsen wurden (vergleiche Fig. 3(b) und (d) in [227]). Diese Daten stellen eine weitere Bekräftigung des Nukleationsmodells dar.

6.2.3 Anwendung auf homoepitaktisches Nanodrahtwachstum (GaP)

Im folgenden Unterkapitel wird das Nukleationsmodell auf das homoepitaktische Wachstum von GaP-Nanodrähten angewendet. Die Berechnung der Nukleationswahrscheinlichkeiten nach Formel (6.7) vereinfacht sich, da der Nanodraht und das Substrat aus demselben Material bestehen, d. h. $W = S$. Damit sind $\gamma_{SW} = \gamma_{WW} = 0$ und $\gamma_{WL} = \gamma_{SL}$, so dass $\Delta I_1' = \Delta I_2'$. Folglich sind die Positionen (1') und (2') sowie die Positionen (1) und (2) äquivalent und jeweils gleich wahrscheinlich, wie aus Abbildung 6.14 zu entnehmen ist. Weiterhin ist Keimbildung an einer Vierphasengrenze für einen weiten Bereich von $\Delta\mu$ wesentlich wahrscheinlicher: $p_{1'} = p_{2'} \approx 0.5 \gg p_1 = p_2$ für $\Delta\mu\rho h < 7 \text{ eV/nm}^2$. Dies gilt auch für homoepitaktisches VLS-Wachstum anderer III-V-Systeme, bei welchen (111)-orientierte Substrate zum Einsatz kommen, mit dem einzigen Unterschied, dass Nuklei an Dreiphasengrenzen oberhalb eines anderen Wertes von $\Delta\mu$ wahrscheinlich werden.

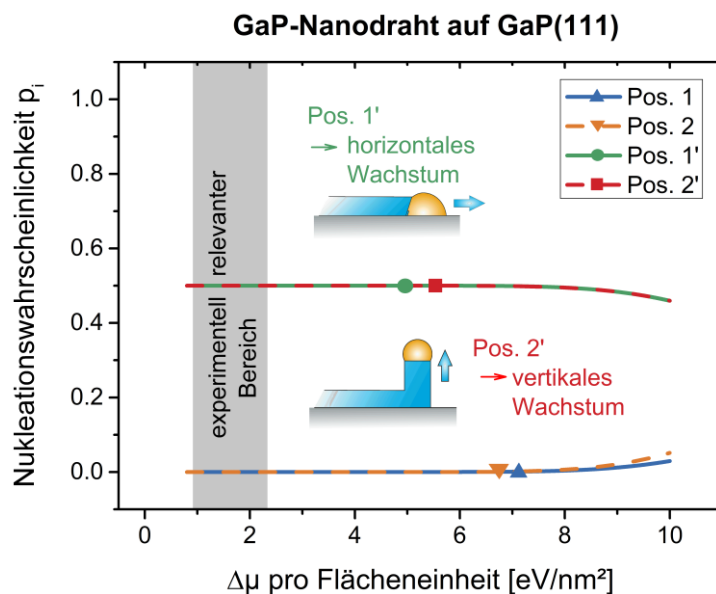


Abbildung 6.14: Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Nukleuspositionen für einen horizontalen GaP-Nanodraht auf GaP(111). Es wurden dieselben Annahmen getroffen wie bei Abbildung 6.12 (GaAs-Nanodraht auf GaP(111)), d. h. sechseckige Keime mit $\alpha_1 = \alpha_{1'} = \beta_1 = \alpha_2 = \alpha_{2'} = \vartheta_{2'} = 1/6$. Der experimentell relevante Bereich für $\Delta\mu$ ist grau hervorgehoben. Für die GaP/Gasphase-Grenzfläche wurde $\gamma_{WV} = 10.5 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ aus Ref. [109] gewählt.

Dies bedeutet, dass Nuklei sowohl bei Position (1') als auch (2') entstehen werden. Wie auch beim heteroepitaktischen Wachstum, ist Keimbildung bei Position (1') mit horizontalem Nanodrahtwachstum und Keimbildung bei Position (2') mit vertikalem Wachstum verknüpft. Die erhöhte Wahrscheinlichkeit von (2') erfordert eine detailliertere Diskussion der Auswirkungen, die mit Nukleation an dieser Stelle verknüpft sind: Falls der Tropfen L sich *nicht* auf einer RZG

befindet, kann der Nukleus sich ungehindert zu einer vollständigen Lage ausweiten (an der zuvor bestehenden S-L-Grenzfläche). Dies führt mit hoher Wahrscheinlichkeit dazu, dass der Tropfen sich vom darunter befindlichen Substrat löst, wodurch vertikales Wachstum ausgelöst würde. Dies wird schließlich stattfinden, sobald eine ausreichend große Zahl aufeinanderfolgender Nukleationsereignisse stattgefunden hat. Falls der Tropfen hingegen auf einer RZG liegt, ist das Wachstum horizontaler Nanodrähte trotz $p_{1'} = p_{2'}$ aus dem folgenden Grund wahrscheinlich: Wie in Abbildung 6.15(a) schematisch illustriert, stellt die RZG zwischen den beiden Domänen α und β eine Barriere für das Wachstum dar. Dies ist in den lokalen Spannungen und den unterschiedlichen atomaren Konfigurationen der α - und der β -Domäne begründet, so dass eine ungehinderte Ausweitung eines Keims über die RZG hinweg nicht möglich ist. Folglich führt Nukleation an Position (2') auf der α -Domäne nur zu einer teilweisen Bedeckung der S-L-Grenzfläche, ergo zu einer unvollständigen Schicht. Für eine vollständige Separation des Flüssigpartikels von der Substratoberfläche ist daher ein zugehöriger Keim auf der β -Domäne nötig, der etwa zur gleichen Zeit entstehen müsste, was eher unwahrscheinlich ist (u. a. wegen der benötigten Stapelfehlerkonfiguration eines α -Keims auf der β -Domäne). Somit lässt sich mit Hilfe des Nukleationsmodells auch verstehen, weshalb (homoepitaktische) GaP-Nanodrähte horizontal entlang von RZGs wachsen und mit vertikalem Wachstum fortfahren sobald sie die RZG verlassen.

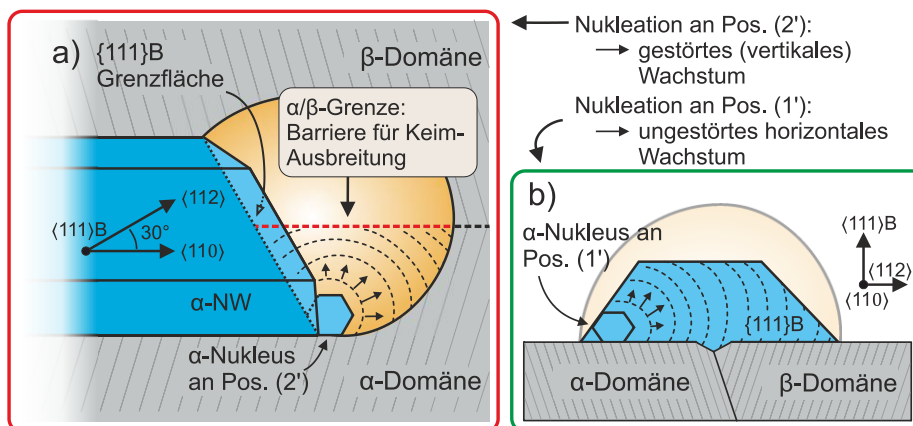


Abbildung 6.15: Prinzipskizze eines horizontalen Nanodrahts auf einer RZG (hier als α/β -Grenze bezeichnet). Die Draufsicht in (a) illustriert wie ein Nukleus an Position (2') sich ausweitet und aufgrund der RZG nur eine halbe Schicht bildet. Die Frontalansicht entlang $\langle 110 \rangle$ in (b) zeigt Nukleation an Position (1'). Hier kann der Nukleus sich ungehindert ausweiten und eine vollständige Schicht bilden. Folglich kann horizontales – im Gegensatz zu vertikalem Wachstum – ohne Störung der RZG stattfinden. Man beachte, dass die Wachstumsfacette $\{111\}B$ in eine $\langle 112 \rangle$ -Richtung zeigt, während das Wachstum in $\langle 110 \rangle$ -Richtung erfolgt, was daran liegt, dass Au-Partikel an RZGs haften bleiben.

6.2.4 Anwendung auf ternäres Nanodrahtwachstum (GaAsP)

Als weitere Prüfung des Nukleationsmodells wurden GaAsP-Nanodrähte auf GaP(111)B gewachsen und die Nukleationswahrscheinlichkeiten für dieses System errechnet. Das Wachstum erfolgte bei 475 °C und einem V/III-Verhältnis von 20. Das TBP/V betrug 0.5 für die niedrigere und 0.75 für die höhere P-Konzentration. Die Nukleationswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 6.16 für verschiedene P-Konzentrationen x gezeigt sind. Für die Berechnung dieser wurden die Grenzflächenenergiewerte der beteiligten Grenzflächen linear zwischen denen für reine GaP- und denen für reine GaAs-Nanodrähte auf GaP(111)B interpoliert. Während γ_{SL} , γ_{WL}

und γ_{LV} unabhängig von der P-Konzentration x sind, ändern sich folgende Werte mit steigendem x : $\gamma_{WV} = 4.72 \dots 10.5 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$ [109,110] und $\gamma_{SW} = 0.33 \dots 0 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$. Wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben, geht γ_{SW} allein auf die Verspannung zwischen GaP und GaAs zurück, denn der chemische Beitrag ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von GaP und GaAs verschwindend gering ($< 0.01 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^2}$). Ansonsten werden dieselben Annahmen getroffen wie bei reinen GaAs- bzw. GaP-Nanodrähten (hexagonale Nuklei mit $\alpha_1 = \alpha_1' = \beta_1' = \alpha_2 = \alpha_2' = \vartheta_2' = \frac{1}{6}$ etc.), so dass sich dieselben Kurven aus Abbildung 6.12 und Abbildung 6.14 in Abbildung 6.16 als $x = 0$ bzw. $x = 1$ wiederfinden.

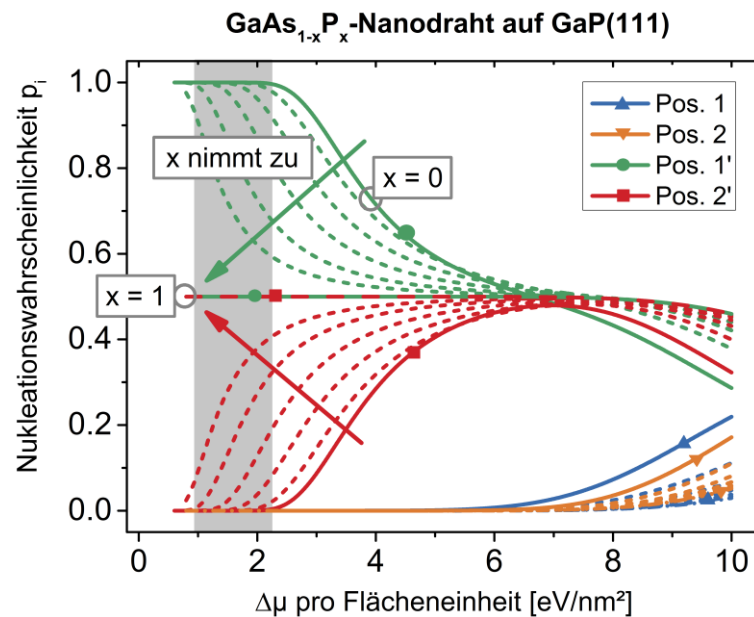


Abbildung 6.16: Nukleationswahrscheinlichkeiten für horizontale $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -Nanodrähte auf $\text{GaP}(111)$ B für x zwischen 0 und 1, d.h. reinem GaAs und GaP. Für die ternären Zusammensetzungen gilt: $x \in \{0.05, 0.1, 0.2, 0.35, 0.6\}$.

Wie in Abbildung 6.16 zu sehen ist, steigt die Wahrscheinlichkeit von Nukleation an Position (2') mit zunehmender P-Konzentration x aufgrund der abnehmenden Gitterfehlانpassung und der einhergehenden Abnahme der Grenzflächenenergie γ_{SW} . Entsprechend steigt die Wahrscheinlichkeit auch für aufeinanderfolgende Keimbildungsvorgänge an Position (2') (mit anschließendem Schichtwachstum). Ist diese ausreichend hoch, löst sich der Goldpartikel vom Substrat und leitet vertikales Wachstum ein.

Diese Vorhersage wird tatsächlich durch die Wachstumsexperimente bestätigt. Wie Abbildung 6.17 zu entnehmen ist, führten die gewählten Wachstumsbedingungen für beide TBP/V-Verhältnisse ausschließlich zu Nanodrähten, die mit horizontalem Wachstum beginnen. Während beim Experiment mit dem niedrigen TBP/V-Verhältnis und der folglich niedrigeren P-Konzentration keiner der Nanodrähte seine Wachstumsrichtung von horizontal zu vertikal abändert (vgl. Abbildung 6.17(a)), ist dies für etwa 5% der Nanodrähte bei der höheren P-Konzentration der Fall (vgl. Abbildung 6.17(b)). Dies ist eine bemerkenswerte Beobachtung, denn bisher gibt es (zum besten Wissen des Autors) keine Berichte zu einem solchen Richtungswechsel. Veröffentlichungen, in denen ein ähnliches Verhalten beobachtet wird [226,227,256], unterscheiden sich darin, dass für den Richtungswechsel das Auftreffen eines Nanodrahtes auf einen anderen horizontalen Nanodraht erforderlich ist. Ein solches Verhalten wird auch in dieser

Arbeit an manchen Stellen beobachtet wird, wie zum Beispiel für den senkrechten Nanodraht in Bildausschnitt (b3), der mit einem violetten Pfeil markiert ist.

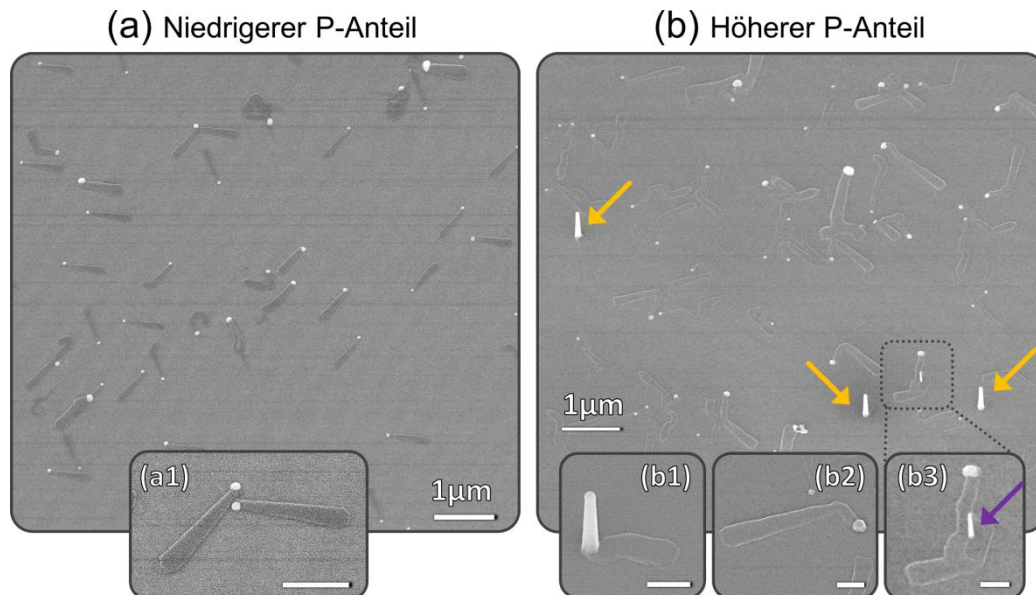


Abbildung 6.17: Horizontale GaAsP-Nanodrähte verschiedener Zusammensetzungen auf GaP(111)B. Während in (a) alle Nanodrähte horizontal bleiben, gibt es in (b) Nanodrähte, die ihre Wachstumsrichtung in die Vertikale fortsetzen (mit orangenen Pfeilen kenntlich gemacht) – ohne dass sie wie der in (b3) mit einem violetten Pfeil angezeigte Nanodraht auf einen anderen (horizontalen) Nanodraht treffen. Wenn nicht anders angegeben betragen die Messbalken 200 nm.

6.2.5 Anwendung auf nicht-III-V-Systeme

Neben Berichten zu horizontalem Nanodrahtwachstum in gitterfehlangepassten III-V-Systemen, gibt es in der Literatur auch einige vergleichbare Veröffentlichungen zu Systemen mit Gruppe-IV-Materialien, Oxiden, und Seleniden [262–272]. Trotz der teils substanziellen Unterschiede zu den hier studierten III-V-Systemen erscheint eine Übertragung des Modells und seines Grundkonzepts auf diese Systeme möglich, um das horizontale Wachstum dort besser verstehen zu können. Sofern es sich um VLS-Wachstum handelt, sollten Unterschiede in der Kristallstruktur, der Kristallorientierung, der Größe der Gitterfehlanpassung, Art des Katalysators usw. nur geringe Abänderung in der Beschreibung erfordern. Indessen, bleibt das Grundprinzip einer ortsabhängigen Nukleation (mit anschließendem Schichtwachstum), die darüber entscheidet in welche Richtung sich ein Draht ausweitet und welche Kristallstruktur sie möglicherweise hervorruft, erhalten. So lässt sich das (fortschreitende) horizontale Wachstum, das allen erwähnten Studien gemein ist, darüber erklären, dass Nukleation und anschließendes Schichtwachstum an der Nanodraht/Katalysator-Grenzfläche (bei Position (1) oder (1')) sehr viel wahrscheinlicher ist als an der Substrat/Katalysator-Grenzfläche (bei Position (2) oder (2')), da letztere durch Verspannung und chemische Ungleichheit erschwert ist. Diese Behauptung wird durch den Befund gestützt, dass in keiner der erwähnten Studien Nanodraht-Material unmittelbar zwischen dem Katalysator und der Substratoberfläche sichtbar ist.

6.3 Optimierung axialer Heteroübergänge für das Wachstum ternärer Halbleiterstrukturen auf GaP/Si(111)

Wie in Kapitel 6.1 dargelegt, reagiert das hetero-epitaktische Wachstum von Nanodrähten auf GaP/Si(111) besonders empfindlich auf Oberflächendefekte wie Rotationszwillingsgrenzen. Während beim homoepitaktischen Wachstum von GaP-Nanodrähten mehr als 97% der Drähte senkrecht waren, waren es beim heteroepitaktischen Wachstum von GaAs-Nanodrähten im Bestfall lediglich 80%. Eine Möglichkeit den Erfolg bei der heteroepitaktischen Integration von Nanodrähten zu erhöhen, stellt die Verlagerung des Heteroübergangs in den Nanodraht dar. Abrupte axiale GaP/GaAs-Heteroübergänge wurden bereits demonstriert [122,238], was dadurch erleichtert wird, dass sowohl P als auch As kaum in Au löslich sind [112,254], wodurch eine Verschleppung vermieden wird. Während in [122,238] für GaAs und GaP dieselben Wachstumstemperaturen und Gruppe-III-Flüsse zum Einsatz kamen, befasst sich dieses Kapitel mit der Optimierung des GaP-zu-GaAs-Heteroübergangs, bei welchem sich die Parameter für GaAs und GaP deutlich unterscheiden. Dieser Ansatz wird dann auf GaP/Si(111)-Heterosubstrate übertragen.

Es wurden GaP-Nanodrahtstümpfe mit den in Kapitel 5.3.1 optimierten Prozessparametern gewachsen (500°C , $V/\text{III} = 10$ und $\chi_{\text{TMGa}} = 6.3 \times 10^{-5}$), welche auch in Kapitel 6.1 Anwendung fanden. Das Wachstum des GaAs-Segments erfolgte je nach Prozess bei 450°C oder 400°C , einem $V/\text{III} = 2.5$ und $\chi_{\text{TMGa}} = 1.26 \times 10^{-4}$. Es ist bekannt, dass selbst nach Abstellen der Gruppe-III-Präkursor-Zufuhr Nanodrähte durch Ga aus dem AuGa-Tropfen weiterwachsen, sofern weiter Gruppe-V angeboten wird [254]. Daher spielen das Angebot bzw. das Ausbleiben des Gruppe-V-Präkursors und die Abkühlrate während der Wachstumspause eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wurde der Ablauf der Wachstumspause zwischen dem GaP- und dem GaAs-Segment variiert, wie in Abbildung 6.18 für die Proben A–D dargestellt. Um möglichst vergleichbare Bedingungen beim Wachstumsstart des GaAs-Segments zu haben, wurde die Temperatur zwei Minuten lang stabilisiert.

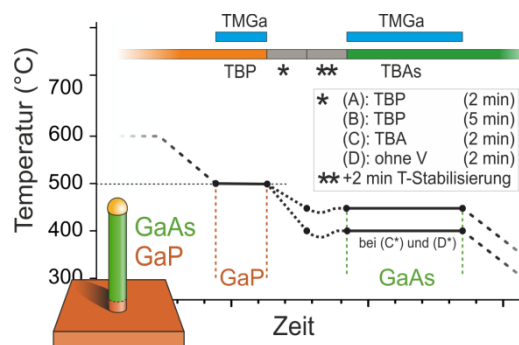


Abbildung 6.18: Vereinfachte schematische Darstellung der Probenpräparation und des axialen Heteroübergangs.

Den Ausgangspunkt stellt Probe A dar, für welche die Zufuhr von TBP während der Wachstumspause aufrechterhalten wurde und die Abkühlung schnellstmöglich (in etwa 2 min) erfolgte. Die zugehörigen REM-Daten sind in Abbildung 6.19A gezeigt. Die deutliche Mehrheit der so präparierten Drähte steht senkrecht zur Oberfläche ($>98\%$), wie z. B. der mit einem grünen Pfeil gekennzeichnete. Der Heteroübergang in den Nanodrähten ist deutlich zu sehen, da der GaP-Stumpf sowohl einen größeren Durchmesser als auch eine andere Oberflächenmorphologie aufweist. Der Ursprung des größeren Durchmessers ist der variablen Größe des Katalysatorpartikels geschuldet [254,273], welcher, abhängig von der Temperatur und der sich damit einstellenden dynamischen Gleichgewichtsbedingung, verschieden viel von der Wachstums-

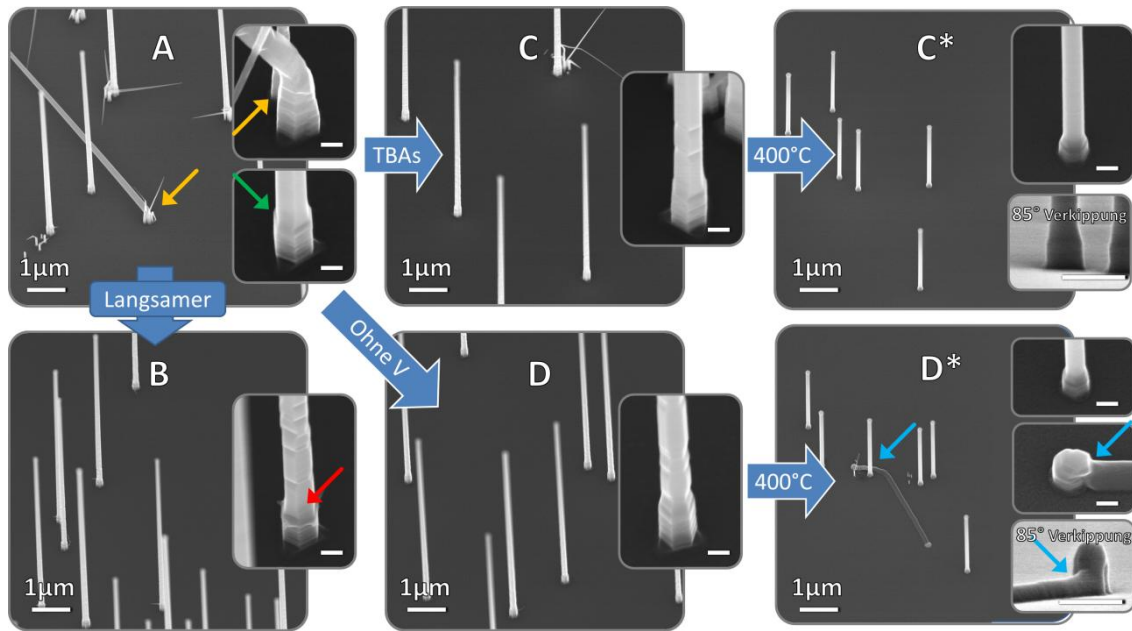


Abbildung 6.19: Optimierung von axialen GaP-GaAs-Heteroübergängen. Die zugehörigen Prozessparameter sind Abbildung 6.18 zu entnehmen. Die gewählten Ausschnitte sind nur bedingt repräsentativ, da die relevanten Wachstumsphänomene hervorgehoben werden sollen. Unbeschriftete Messbalken betragen 100 nm. Die Aufnahmen erfolgten unter 30°-Verkipfung.

spezies (hier Ga) enthält [274]. Einige der Nanodrähte sind von dünnen parasitären Nanodrähten umgeben. Obwohl die Zahl dieser bei Probe A signifikant ist (gegenüber den Proben B – D*), sind diese Drähte vermutlich nicht dem Heteroübergang geschuldet, sondern den Bedingungen zu Wachstumsbeginn (vgl. Kapitel 5.2). Zum Substrat geneigte Nanodrähte, wie der mit einem orangenen Pfeil gekennzeichnete, werden hingegen nur bei Probe A beobachtet, wobei der Knick sich stets auf der Höhe des Heteroübergangs befindet. Daraus geht hervor, dass dieses Verhalten auf die Präparation des Heteroübergangs zurückgeht.

Zur Vermeidung diagonalen Nanodrähte wurde bei Probe B der Abkühlvorgang von 2 auf 5 min verlängert. Entgegen der Erwartung, dass dadurch Instabilitäten vermieden werden sollten, wird bei allen Nanodrähten von Probe B parasitäres Wachstum direkt am Heteroübergang beobachtet (siehe roter Pfeil). Nichtsdestoweniger sind alle Nanodrähte senkrecht.

Für die Proben C und D wurde während des Abkühlvorgangs TBAs an Stelle von TBP (C) verwendet bzw. auf einen Gruppe-V-Präkursor verzichtet (D). Die Abkühlrate wurde wie bei A gewählt. In beiden Fällen sind alle Nanodrähte senkrecht und parasitäres Wachstum bleibt aus. Da bekannt ist, dass GaAs-Nanodrähte bei geringeren Wachstumstemperaturen weniger Stapelfehler aufweisen [225], wurde geprüft, ob eine zu C bzw. D vergleichbare Vorgehensweise zum selben Erfolg führt, wenn das GaAs-Segment bei 400 °C anstatt 450 °C gewachsen wird (C* bzw. D*).¹⁴ Es ist zu sehen, dass in beiden Fällen die GaAs-Segmente keine Kerben mehr aufweisen, woraus sich schließen lässt, dass die Stapelfehlerdichte wesentlich reduziert wurde

¹⁴ Es wurde außerdem die Wachstumsdauer herabgesetzt, um einen möglichst kurzen Sockel zu ermöglichen. Dieser misst bei C* nach 3 min je nach Probe zwischen 100 und 120 nm und bei D* zwischen 80 nm bis etwa 30 nm nach 3 min bzw. 2:50 min. Bei den Proben A–D wurden stets 4 min verwendet, was zu rund 300 nm langen Sockeln führte.

[106,225]. Das Abkühlen auf 400 °C scheint jedoch kritischer zu sein, insbesondere dann, wenn während der Abkühlphase auf TBAs verzichtet wird (D^*). Hier wachsen je nach Probe 4%–8% der Nanodrähte horizontal (siehe blauer Pfeil), während es mit TBAs (C^*) <1% sind – selbst bei Proben mit besonders kurzem GaP-Sockel (~30nm). Es ist hervorzuheben, dass es bei reinen GaAs-Nanodrähten (ohne Heteroübergang) die Nukleationsbedingungen sind, die darüber entscheiden, ob ein Nanodraht horizontal oder senkrecht wächst (vgl. Kapitel 6.1.3), während es bei den hier vorgestellten Proben die Bedingungen für den Heteroübergang sind. Dies wird besonders deutlich bei Aufnahmen mit einem Verkippungswinkel von 85°, bei welchen zu sehen ist, dass horizontale Nanodrähte einen (vertikalen) GaP-Sockel derselben Höhe haben wie senkrechte Nanodrähte (vgl. C^* mit D^*). Offenbar verlassen in diesem Fall die flüssigen AuGa-Partikel während des Abkühlvorgangs die Nanodrahtspitze und bewegen sich in Richtung Wachstumssubstrat. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge während des Abkühlens wären weitere Experimente nötig, bei welchen u.a. auf das Wachstum des GaAs-Segments verzichtet wird. Hierbei wäre auch eine Untersuchung der Ga-Konzentration von großer Bedeutung. Primäres Ziel dieser Studie ist jedoch die Anwendung eines optimierten Heteroübergangs zur Erhöhung des Anteils senkrechter Nanodrähte beim heteroepitaktischen Wachstum von Nanodrähten auf GaP/Si(111)-Heterosubstraten, was im Folgenden demonstriert wird.

Hierfür wurde der Heteroübergang analog zu C^* auf einem GaP/Si(111)-Heterosubstrat geringer Zwillingsdichte (vgl. Abbildung 6.1(b)) präpariert. Wie in Abbildung 6.20 zu sehen ist, ist der Anteil senkrechter Nanodrähte mit mehr als 97% sehr groß. Die unerwünschten Wachstumsphänomene gleichen im Wesentlichen jenen aus den vorigen Kapiteln: Abbildung 6.20(b) zeigt den Fall, dass das Nanodrahtwachstum zwar senkrecht beginnt, jedoch der Heteroübergang zu einer Richtungsänderung führt (blauer Pfeil). Die anderen Defekte gehen auf Rotationszwillingsgrenzen (RZG) zurück. So kann eine Nukleation an einer RZG zu diagonalem (pinker Pfeil in (c)) oder zu horizontalem Wachstum (roter Pfeil in (d)) führen. Des Weiteren werden Au-Partikel ohne Nanodrahtwachstum beobachtet (gelber Pfeil).

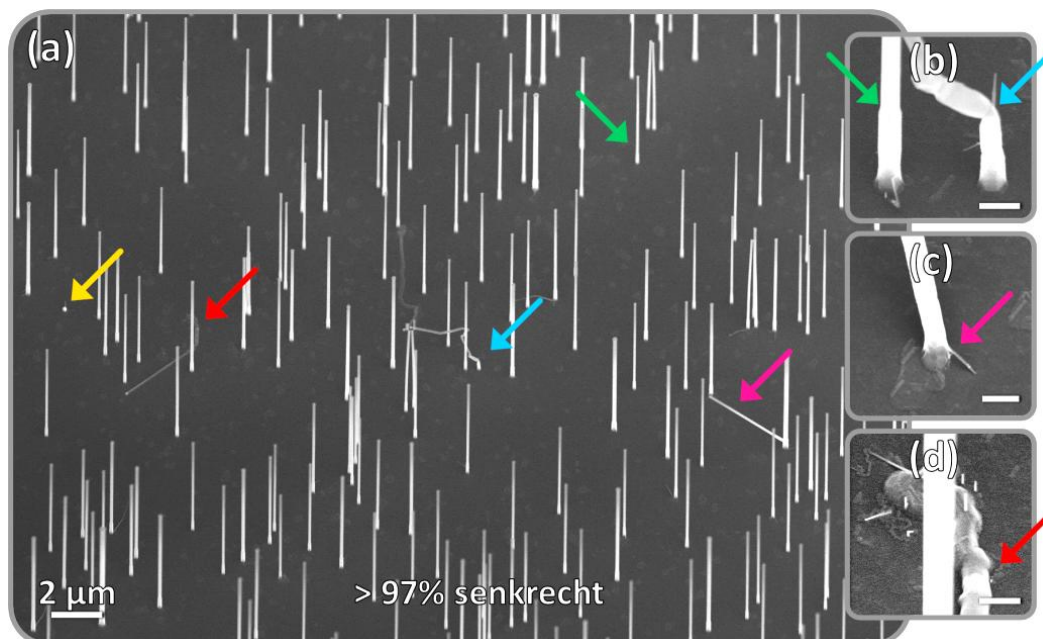


Abbildung 6.20: Nanodrähte mit axialem GaP/GaAs-Heteroübergang (analog zu C^*) auf GaP/Si(111)-Heterosubstraten geringer Zwillingsdichte. Die Aufnahme zeigt einen repräsentativen Probenausschnitt mit typischen Defekterscheinungen. Die unbeschrifteten Messbalken betragen 200 nm (Verkippung: 30°).

6.4 Kapitelzusammenfassung

Es wurde ein starke, nachteilige Auswirkung von Rotationszwillingsgrenzen (RZGs) auf das VLS-Wachstum von Nanodrähten nachgewiesen: RZGs neigen grundsätzlich dazu Au-Partikel einzufangen, wodurch Nanodrahtwachstum entweder vollständig unterdrückt wird oder in Richtungen erfolgt, die nicht vertikal zur Substratoberfläche liegen. Wenn ein Nanodraht an einer RZG nukleiert, entscheidet die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Nanodraht über die finale Wachstumsrichtung: Während homoepitaktische Nanodrähte (GaP) dort entweder mit diagonalem oder horizontalem Wachstum beginnen, ist es bei heteroepitaktischen Nanodrähten (GaAs) stets horizontal. Verlassen horizontale Nanodrähte die RZG, setzen sie im Falle der Homoepitaxie ihr Wachstum in die senkrechte [111]-Richtung fort, während heteroepitaktische Nanodrähte horizontal bleiben. Die Unterdrückung von Rotationszwillingen ist damit für das heteroepitaktische Wachstum von Nanodrähten besonders relevant.

Zum Verständnis der beobachteten Wachstumsphänomene wurde ein quantitatives Modell entwickelt, welches auf der klassischen Nukleationstheorie und ortsabhängiger Nukleation basiert. Dieses verdeutlicht, dass die Gitterfehlانpassung zwischen Nanodraht und Substrat eine entscheidende Rolle bei der Position der Keimbildung spielt und somit über die finale Wachstumsrichtung bestimmt. Zur Initiierung von vertikalem Wachstum, müssen Nuklei an der Substratoberfläche entstehen, was bei Heteroepitaxie eine signifikante Verspannungsenergie erfordert. Folglich werden Nuklei stattdessen an der Nanodraht/Katalysator-Grenzfläche gebildet, da diese selbst bei heteroepitaktischem Nanodrahtwachstum keine Verspannung involvieren. Infolge wird bei der Heteroepitaxie horizontales Wachstum stets fortgesetzt. Dabei ist die Nukleation an der Vierphasengrenze stark gegenüber jener an der Dreiphasengrenze (kein Kontakt mit dem Substrat) begünstigt. Darauf aufbauend lässt sich die außerordentliche Kristallinität horizontaler Nanodrähte erklären, welche gemeinhin beobachtet wird.

Zuletzt wurde eine Möglichkeit demonstriert die Schwierigkeiten, die mit der heteroepitaktischen Anbindung an III-V/Si-Heterosubstrate verknüpft sind, zu mindern bzw. zu umgehen, indem der Heteroübergang in den Nanodraht verlegt wird.

7 Dotierung von III-V-Nanodrähten

Die Dotierung ist unerlässlicher Bestandteil eines jeden Halbleiterbauelements. In der Si- und III-V-Photovoltaik, zum Beispiel, sorgt ein pn-Übergang für die Trennung der photogenerierten Ladungsträger und damit zum Stromfluss. Bedingt durch die grundlegend verschiedenen Wachstumsmodi, lassen sich nicht alle in der Schichtepitaxie etablierten Dotierstoffe und -präkursoren auch für die Dotierung von Nanodrahtstrukturen anwenden. Dies kann mehrere Gründe haben wie schädliche Einflüsse des Präkursors auf das Nanodrahtwachstum selbst, zu niedrige Zerfalls- bzw. Einbauraten, und Einbau auf ungeeignete Gitterplätze – sei es interstitiell oder Kompensation bei amphoteren Dotanten [275–277]. Eine weitere Schwierigkeit bei der in-situ Dotierung von VLS-gewachsenen Nanodrähten stellt der sogenannte Reservoir-Effekt dar [278,279], welcher zu ausgedehnten Dotierstoffgradienten führen kann. Darüber hinaus stellt die elektrische Charakterisierung und Bestimmung von Dotierstoffkonzentrationen bei Nanodrahtstrukturen aufgrund ihrer Dimension eine große Herausforderung dar. Typischerweise wurden und werden die Nanodrähte von ihrem Substrat entfernt und spezifische Bauelemente mittels Nano-Lithographie erstellt. Darunter fallen Feldeffekttransistoren (FETs) [280–282], Strukturen für die Transmission Line-Methode (TLM) [283,284], und sogar Hall-Strukturen [285]. Alternativ können Nanosonden eingesetzt werden, welche eine flexible Positionierung elektrischer Kontakte erlauben. Zu Beginn dieser Dissertation wurde der letztere Ansatz entweder mit nur einer Spitze (2-Punkt Messungen mit Substrat als zweiten Kontakt [286]) oder ohne der Aufnahme von Widerstands- bzw. Dotierprofilen bei 4-Punkt-Messungen durchgeführt [287,288]. Als weitere Verfahren zur Bestimmung von Dotierstoffverteilungen sind die Rastersondentomographie [289,290], orts aufgelöste μ -PL-Spektroskopie [137,291] und Raster-Kelvin-Mikroskopie [292] zu nennen, welche die elektrischen Eigenschaften bzw. Dotierstoffkonzentration jedoch nur indirekt erfassen.

Das folgende Kapitel dieser Arbeit befasst sich mit der in-situ Dotierung von GaAs- und GaP-Nanodrähten. Zur Vermessung derer elektrischen Eigenschaften über die gesamte Nanodrahtlänge kam erstmals ein Multispitzen-STM, gekoppelt mit einem integrierten REM, zum Einsatz [293]. Mit diesem Ansatz ist es möglich eine zerstörungsfreie Messung freistehender Nanodrähte, welche sich noch auf dem Wachstumssubstrat befinden, durchzuführen. Weitere Vorteile gegenüber der konventionellen Herangehensweise mit TLM-Strukturen bestehen im Ausbleiben einer Probenpräparation, in der Möglichkeit zur Aufnahme von Widerstandsprofilen über die gesamte Nanodrahtlänge – insbesondere auch des substratnahen Bereichs –, in der Analyse des Kontaktverhaltens zwischen Nanodraht und Substrat, und der hohen räumlichen Auflösung [294]. Die ersten Messungen dieser Art wurden von Stefan Korte im Rahmen seiner Dissertation am Forschungszentrum Jülich (PGI-3, Gruppe von B. Voigtländer) durchgeführt, wobei die Nanodrahtproben, die Idee zur Durchführung von Vierpunktmessungen sowie die Modellierung der Widerstandsprofile zur Ermittlung von Dotierstoffprofilen von mir stammen. Diese Ergebnisse sind in Applied Physics Letters veröffentlicht [293]. Spätere Messungen erfolgten durch Weihong Zhao und Andreas Nägelein jeweils im Rahmen ihrer Doktorarbeit an der TU Ilmenau an einem Gerät des Fachgebiets Photovoltaik.

7.1 Dotierte GaAs-Nanodrähte: Elektrische Charakterisierung und Morphologie

Die erste kontrollierte in-situ p-Dotierung beim VLS-Wachstum von GaAs-Nanodrähten gelang 2009 [295]. Dabei wurde eine maximale Löcherkonzentration von $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht ohne

die Morphologie der Nanodrähte durch den Dotierpräkursor DEZn nennenswert zu beeinflussen. Eine Erhöhung der DEZn-Konzentration darüber hinaus führt hingegen zu Abknicken und Verschnörkelung der Nanodrähte [137,276]. Gutsche et al. stellten außerdem einen starken Dotiergradienten fest, der sich über mehr als 10 μm erstreckt [295]. A. Lysov befasst sich in seiner Dissertation (Ref. [137]) eingehend mit dieser Problematik und konnte durch DEZn-Angebot vor dem Nanodrahtwachstum („Vorsättigung“) eine homogene Dotierstoffverteilung erzielen (siehe Abb. 3.7 in Ref. [137]). Durch die Limitierung der TLM-Methodik sind jedoch die untersten 2 Mikrometer des Nanodrahtes dabei nicht erfasst. Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit ist es vergleichbare Nanodrähte mit derselben Zn-Vorsättigung mit dem Multispitzen-STM näher zu untersuchen, d. h. die elektrischen Eigenschaften einzelner Nanodrähte über die gesamte Länge zu analysieren – den Substrat-nahen Bereich mitinbegriffen.

Für das Wachstum der Nanodrähte wurden zu Ref. [137] nahezu identische Parameter gewählt; der wesentliche Unterschied liegt in der Wahl des Substrats mit GaP(111)B an Stelle von GaAs(111)B. Ebenso wurde derselbe MOVPE-Reaktor der Universität Duisburg-Essen (AIX200 RF) verwendet. Als Wachstumskeime dienen Au-Nanopartikel mit einem nominellen Durchmesser von 100 nm aus einer kolloidalen Lösung. Vor dem Wachstum wurde ein Ausheizschritt für 5 Minuten bei 600 °C unter Gegenstabilisierung mit TBP ($\chi_{TBP} = 2.63 \times 10^{-3}$) durchgeführt, um das Oxid zu entfernen und eine Anreicherung mit Ga aus dem Substrat zu fördern. Als nächstes wurde bei 450 °C für 4 Minuten DEZn eingeleitet,¹⁵ um Dotiergradienten, wie von Gutsche et al. beobachtet [295], durch eine Vorsättigung des Au-Keims mit Zn zu vermeiden. Das anschließende Wachstum erfolgte durch Zuschalten von TMGa ($\chi_{TMGa} = 1.26 \times 10^{-4}$) und einem Wechsel des Gruppe-V-Präkursors von TBP auf TBAs mit $\chi_{TMGa} = 3.15 \times 10^{-4}$, was einem V/III-Verhältnis von 2.5 entspricht. Der ursprüngliche DEZn-Fluss wurde beibehalten, so dass II/III = 0.002. Dabei wurde zunächst die Temperatur von 450 °C für 3 Minuten beibehalten und nach Abkühlen auf 400 °C das Wachstum für weitere 30 Minuten fortgesetzt. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine hohe Quote senkrechter Nanodrähte bei zeitgleich vernachlässigbarem VS-Wachstum an den Nanodrahtfacetten [225]. Der hier beschriebene zeitliche Ablauf ist schematisch in Abbildung 7.1(a) dargestellt. Wie in Abbildung 7.1(b) zu sehen ist, sind die resultierenden Nanodrähte etwa 8.2 μm lang und besitzen einen Durchmesser der von ca. 115 nm am Sockel bis etwa 95 nm unterhalb des Au-Partikels reicht.

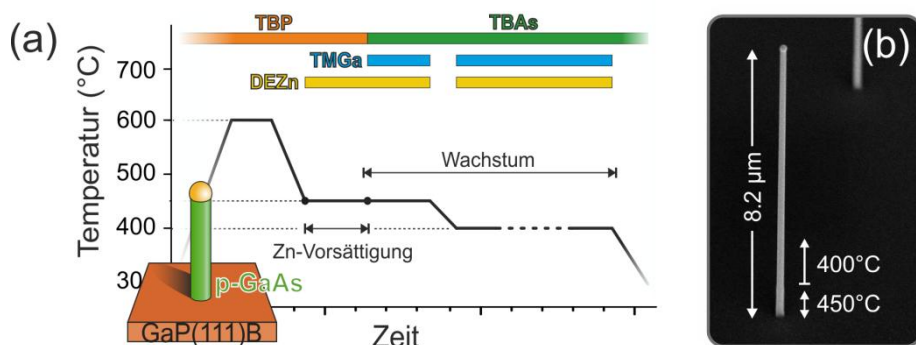


Abbildung 7.1: Zeitlicher Ablauf der Probenpräparation von Zn-dotierten GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B mit nomineller Zn-Vorsättigung von 4 Minuten (Probe A).

Im Folgenden soll die Messmethodik mit dem Multispitzen-STM kurz beschrieben werden. Die Probe wurde unter 45° Verkipfung eingebaut, so dass die Wolfram-Spitzen unter Beobachtung

¹⁵ genau genommen wurde lediglich das Run-Ventil geöffnet, was im Idealfall zu einer sofortigen und konstanten Zufuhr des Präkursors führt

durch das REM kontrolliert an einen einzelnen freistehenden Nanodraht kontaktiert werden können. Abbildung 7.2(a) und (b) zeigen einen Nanodraht in Konfiguration für 4-Punkt-Messungen, wobei das Substrat als vierter Kontakt dient. Diese erlaubt eine Bestimmung der Leitfähigkeit des Nanodrahtes (oder Segmente von diesem), ohne dass Kontaktwiderstände zwischen Nanodraht und Spitzen berücksichtigt werden müssen. Durch Anlegen einer äußeren Spannung U_0 zwischen dem Substrat und Spitze 1, welche in Kontakt mit dem Au-Partikel ist, wird ein Strom I durch den Nanodraht hervorgerufen. Wegen des pn-Kontakts zwischen dem n-GaP-Substrat und dem p-GaAs-Nanodraht fließt ein messbarer Strom nur in Vorwärtsrichtung (Abbildung 7.2(c)). Um ein starkes Aufheizen der Nanodrähte zu vermeiden wurden typischerweise Ströme von maximal $1\text{ }\mu\text{A}$ eingesetzt. Spitze 2 und 3 sind an den Seiten des Nanodrahtes kontaktiert und messen jeweils das Potential (V_2 bzw. V_3). Aus der Differenz dieser Potentiale $V_{23} = V_2 - V_3$ lässt sich der Spannungsabfall im Nanodrahtsegment zwischen den Spitzen in Abhängigkeit des Stroms I ermitteln (Abbildung 7.2(d) und (e)). Aus der Steigung der jeweiligen I - V_{23} -Kurven, lässt sich der Widerstand R_{23} des entsprechenden Nanodrahtsegments über lineare Regression ermitteln. Der Kontaktwiderstand zwischen Spitze 1 und dem Au-Partikel war typischerweise einige kOhm, der zwischen Spitze 2 bzw. 3 und dem Nanodraht variierte deutlich und nahm auch Werte von einigen 100 MOhm an.

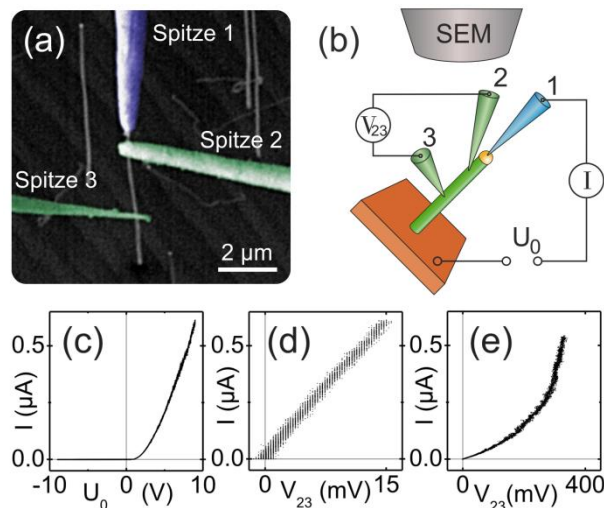


Abbildung 7.2: (a) REM-Aufnahme eines freistehenden GaAs-Nanodrahts, der mit 3 Spitzen kontaktiert ist. Dabei ist die Probe um 45° verkippt. (b) Schematische Darstellung einschließlich des Schaltplans bei einer 4-Punkt-Messung. Eine typische IV-Kennlinie bei einer Zweipunktmessung ist in (c) gezeigt, sowie die bei einer 4-Punkt-Messung mit Spitze 3 nahe Spitze 2 (d) bzw. nahe dem Nanodrahtfuß (e). Abbildung entsprechend Ref. 15.

Für die Aufnahme eines Widerstandsprofils entlang des Nanodrahtes, wie es in Abbildung 7.3(b) mit schwarzen Punkten gezeigt ist, wurde Spitze 2 an ihrer Position unterhalb des Au-Partikels belassen, während Spitze 3 an einigen Positionen entlang des Nanodrahts kontaktiert wurde. Für jede Position von Spitze 3 wurde mindestens eine I - V_{23} -Kennlinie aufgenommen (bei abgeschirmtem Elektronenstrahl) und daraus ein Datenpunkt generiert (bei stärkerer Streuung von maximal 11% waren es bis zu 8 Messungen). Über einen weiten Bereich ($6.5 - 2\text{ }\mu\text{m}$) nimmt der Widerstand nahezu linear mit einer Steigung von $12\text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ zu, was einem konstanten spezifischen Widerstand entspricht. Dieser Befund ist guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von C. Gutsche und L. Lysov, welche mittels TLM-Messungen erzielt wurden [137,295]. Allerdings wird dank der hohen räumlichen Auflösung und Flexibilität der MT-STM-Vorgehensweise im Nanodrahtfuß ein starker Widerstandsanstieg von $20\text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ registriert,

welcher zuvor unentdeckt blieb. Da der Wechsel des spezifischen Widerstandes exakt mit dem Wechsel der Wachstumstemperatur zusammenfällt, liegt es zunächst nahe, dass die Temperatur für die unterschiedlichen spezifischen Widerstände verantwortlich ist. Da die I-V₂₃-Kurve zunehmend nicht-linear wird, wenn Spitze 3 sich dem Nanodrahtfuß nähert (vgl. Abbildung 7.2(d) mit (e)), wird für die Ermittlung des Widerstands lediglich der lineare Teil der Kurve bei niedrigen Strömen (bei Abbildung 7.2(e) beispielsweise bis 30 mV) herangezogen.

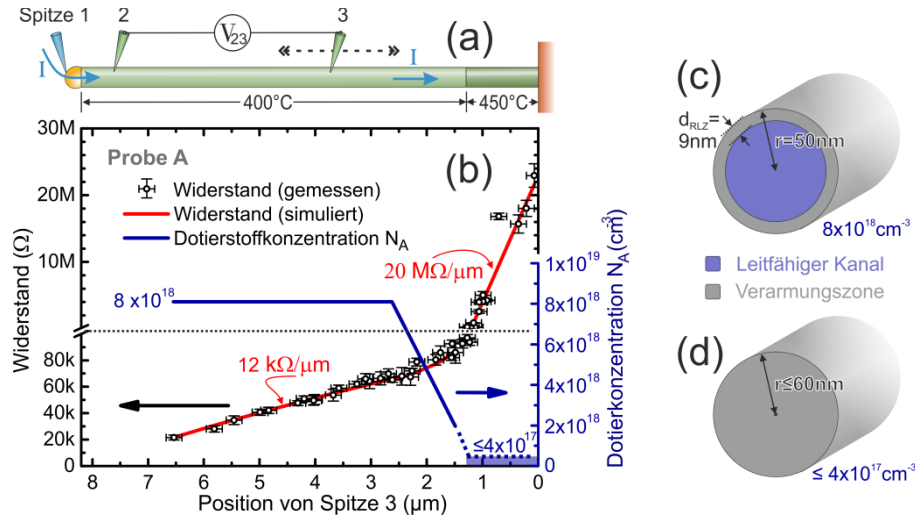


Abbildung 7.3: Widerstands- und Dotierprofil von Probe A. (a) Schematische Darstellung einer 4-Punkt-Messung an einem Nanodraht für die Ermittlung des Widerstandes eines Nanodrahtsegments zwischen Spitze 2 und 3. Durch Verfahren von Spitze 3 kann ein Widerstandsprofil, wie in (b) mit schwarzen Punkten gezeigt, aufgenommen werden. Aus diesem lässt sich mit Hilfe einer Widerstandssimulation (rote Linie) ein Dotierprofil (blaue Linie) errechnen. Das zugrunde liegende Modell berücksichtigt die Oberflächenverarmung, welche bei $N_A = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ den Leitungs-kanal um $2 \times 9 \text{ nm}$ einschnürt (c), während sie bei $N_A \leq 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ den Nanodraht vollständig an freien Ladungsträgern verarmen lässt (d). Der Ladungsträgertransport findet dann vermutlich vorwiegend an der Oberfläche statt. Abbildung entsprechend Ref. [293].

Mit Hilfe eines Transportmodells [295] lassen sich aus den Widerstandsprofilen axiale Dotierprofile ableiten. Dabei wird von einer homogenen Verteilung der Dotanten im Nanodrahtquerschnitt ausgegangen und insofern ein potentiell verschieden hoher Dotanten-Einbau beim VLS-Wachstum und dem VS-Wachstum der sich verjüngenden Hülle vernachlässigt. Wegen dem geringen Tapering der untersuchten Nanodrähte, ist jedoch kein großer Einfluss der Hülle zu erwarten. Unter Einbeziehung der geometrischen Daten (Radius r als Funktion der Position am Nanodraht l ; Position l_2 und l_3 der Spitzen 2 bzw. 3) wird der Widerstand R_{23} eines Nanodrahtsegments zwischen Spitze 2 und Spitze 3 modelliert. Dabei werden sowohl die Breite der Oberflächen-Verarmungszone d_{RLZ} berücksichtigt, welche durch ein Oberflächenpotential von $\varphi_s = 0.5 \text{ V}$ verursacht ist, als auch eine Ladungsträgermobilität μ , die von der Dotierstoffkonzentration N_A abhängt [295–298]:

$$R_{23} = \int_{l_2}^{l_3} \frac{1}{q N_A(l) \times \mu(N_A(l))} \times \frac{\delta l}{\pi (r(l) - d_{RLZ}(N_A(l)))^2} \quad (7.1)$$

mit

$$\mu(N_A) = \frac{450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 + \sqrt{N_A/10^{18} \text{ cm}^{-3}}} \quad (7.2)$$

sowie

$$d_{RLZ} = \sqrt{(2\varepsilon_0 \varepsilon_r \varphi_s) / (qN_A)} \quad (7.3)$$

der relativen Permittivität $\varepsilon_r = 13$ [297] und der Elementarladung q . Abbildung 7.1(c) veranschaulicht den Einfluss der Oberflächen-Verarmungszone auf die Größe des leitfähigen Kanals.

Da Gleichung (7.3) für planare (und nicht rotationssymmetrische) Systeme hergeleitet wurde [298], ist sie nur für hinreichend hohe Dotierungen bzw. Nanodrahtdurchmesser gültig. Bei kleinen Nanodrahtdurchmessern und niedriger Dotierung, also dann wenn die Raumladungszone den Leitungskanal besonders einschnürt, wird Gleichung (7.3) zunehmend ungenau, und ein exakteres Modell, das der zylindrischen Form der Nanodrähte gerecht wird – wie das von Chia et al. [299] –, sollte verwendet werden. M. Piel vergleicht im Rahmen einer Projektarbeit die planare Beschreibung mit dem Modell von Chia et al. [300]. Auf Basis dieser Arbeit wurde für die hier relevanten Nanodrahtadien von $r = 50$ und $r = 60$ nm, abgeschätzt bis zu welcher Dotierstoffkonzentration das planare Modell (Gleichung (7.3)) hinreichend genau ist.

Dabei ergab sich, dass bei $N_A = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ der effektiv leitende Nanodrahtradius $r_{eff} = r - d_{RLZ}$ lediglich um 5.9% ($r = 50$ nm) bzw. 3.5% ($r = 60$ nm) überschätzt wird. Bei $N_A = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist die Abweichung bereits sehr viel größer, weshalb eine Annäherung des Widerstandsprofils mittels den Gleichungen (7.1–3) nur für $N_A \geq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sinnvoll ist. Aus dem nahezu linearen Anstieg bei $6.5 - 2.5 \mu\text{m}$ ergibt sich eine konstante Dotierkonzentration von $N_A = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (siehe blaue Kurve in Abbildung 7.3(b)). Dabei beläuft sich die Weite der Oberflächenverarmung d_{RLZ} , wie in Abbildung 7.3(c) illustriert ist, auf 9 nm. Die leichte Zunahme der Steigung bei $2.5 - 1 \mu\text{m}$ lässt sich gut mit einem linearen Dotiergradienten abbilden. Dabei unterschreitet N_A jedoch den kritischen Wert von $N_A = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, weshalb die Linie hier gestrichelt ist, um die zunehmende Unterschätzung von N_A anzudeuten. Eine sinnvolle Annäherung des bei 450°C gewachsenen hochohmschen Bereichs ist mit dem obigen Modell nicht möglich. Dies begründet sich in der vollständigen Verarmung des Nanodrahts. Bei $r \leq 60$ nm, was auf Substrat-nahen Bereich zutrifft, ist ein Nanodraht bei $N_A \leq 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vollständig verarmt (vgl. Abbildung 7.3(d) und Ref. [300]). Aus diesem Grund ist in Abbildung 7.3(b) für diesen Bereich lediglich eine Obergrenze angegeben. Anstelle eines Ladungstransports durch das Volumen, wird die Leitung entlang der Nanodrahtoberfläche stattfinden. Der Aspekt der Oberflächenleitfähigkeit bei Nanodrähten wird in Ref. [301] näher behandelt.

Die hohe Übereinstimmung der Dotierstoffzunahme mit dem Wechsel der Wachstumstemperatur legt eine beträchtliche Temperatur-Abhängigkeit der Dotierung nahe. Um dieser Thematik nachzugehen, wurden Zn-dotierte GaAs-Nanodrähte bei konstanter Temperatur (Probe B) und ansonsten gleichen Bedingungen wie Probe A gewachsen. Das zugehörige Widerstandsprofil in Abbildung 7.4 weist drei Bereiche unterschiedlicher Steigungen auf. Die Substrat-nahen hochohmschen Bereiche weisen mit Steigungen von $0.55 \text{ G}\Omega/\mu\text{m}$ und $2.4 \text{ G}\Omega/\mu\text{m}$ noch höhere spezifische Widerstände auf als Probe A nahe dem Substrat. Folglich handelt es sich hier um vollständig verarmte Bereiche, in welchen der Ladungsträgertransport an der Oberfläche stattfinden wird.

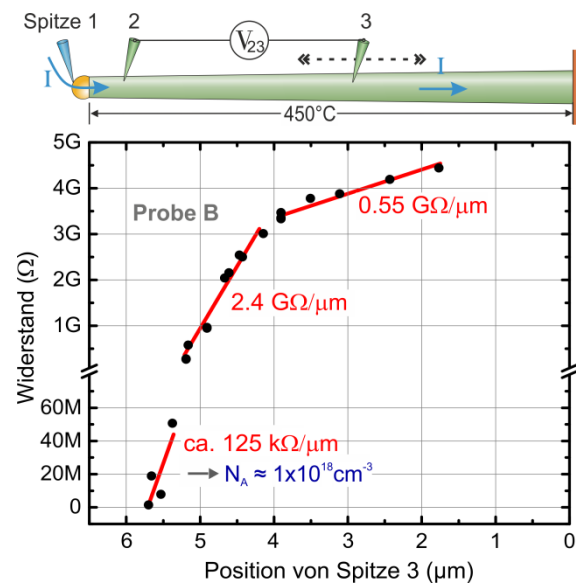


Abbildung 7.4: Widerstandsprofil eines Zn-dotierten GaAs-Nanodrahts, der nach einer nominellen Zn-Vorsättigung von 4 Minuten bei einer konstanten Temperatur von 450°C gewachsen wurde (Probe B). Der Nanodraht weist einen hochohmschen Bereich mit Steigungen von 0.55 – 2.4 GΩm und einen niederohmschen Bereich mit 125 kΩm auf. Für letzteren lässt sich eine Dotierkonzentration von $N_A \approx 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermitteln.

Der niederohmsche Bereich bei 5–6 µm mit einer Steigung von rund 125 kΩ/µm ist laut dem Transportmodell hingegen nur zum Teil verarmt und besitzt eine Dotierkonzentration von rund $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Befund steht im starken Widerspruch mit der Interpretation, dass der Dotierstoffeinbau allein und in einem beträchtlichen Umfang von der Temperatur abhängt (wie es von Probe A nahegelegt wird). Vielmehr weist Probe B auf eine starke zeitliche Abhängigkeit des Dotierstoffeinbaus hin. Selbige Schlussfolgerung ergibt sich aus dem Profil einer weiteren Probe (Probe C), bei welcher das Wachstum beim Temperaturwechsel von 450°C auf 400°C nicht unterbrochen wurde, wie es bei Probe A der Fall war (hier kein Profil gezeigt). Probe B und C legen indes nahe, dass die Sättigung mit Zn des Au-Wachstumskeims zu Beginn des Nanodrahtwachstums nicht vollständig ist – weder bei Probe A, noch bei B oder C. C. Gutsche und A. Lysov argumentieren, dass die Anreicherung des Au-Partikels wegen des geringeren Angebots von DEZn gegenüber TMGa hierfür verantwortlich ist [137,295]. Ebenso könnte die verzögerte Anreicherung mit Zn jedoch technisch bedingt sein. Ein starker Hinweis hierauf ist, dass stets zwischen 10 und 11 Minuten nach Öffnen des DEZn-Line-Ventils der spezifische Widerstand massiv sinkt – unabhängig davon welche Temperatur und/oder Wachstumssequenz gewählt wurde. Um diesen Verdacht zu prüfen wurden im ersten Schritt die eigenen Wachstums-Rezepte und die Rezepte vergangener Arbeiten von C. Gutsche und A. Lysov inspiziert. Dabei konnte eine ungeeignete Ansteuerung der DEZn-Quelle ausgemacht werden: So wurde bei den Proben A – C beim nominellen Start der Vorsättigung das Line-Ventil zeitgleich mit dem Run-Ventil geöffnet anstatt es kurz vorher zu öffnen. Wie im Grundlagenteil erwähnt wird (Kapitel 2.4), ist jedoch eine gewisse Zeit nötig bis das Präkursor-Trärgas-Gemisch nach Öffnen des Line-Ventils das Run/Vent-Ventil erreicht und sich ein konstanter Gasfluss einstellt. Erst nach Verstreichen dieser Zeit gelangt das Gasgemisch beim „Öffnen“ des Run/Vent-Ventils tatsächlich (mit vernachlässigbarer Verzögerung) in den Reaktor. Beim Wachstum von Schichten werden hierfür typischerweise 30 bis 120 s veranschlagt. Allerdings betragen die Flüsse beim Nanodraht-Wachstum nur Bruchteile derer bei Schichten. Im Folgenden wird abgeschätzt, wie viel Zeit das Gasgemisch bei den verwendeten Inject-Flüssen benötigt, um vom Bubbler bzw. Line-Ventil zum Run/Vent-Ventil zu gelangen. Unter Annahme

eines lamellaren Flusses ergibt sich die Strömungsgeschwindigkeit v aus der Multiplikation des Inject-Flusses Q_i mit der Querschnittsfläche der Rohrleitung A . Multiplikation dieser mit der Rohrlänge L ergibt die benötigte Zeit t_{krit} . Wie Tabelle 7-1 zu entnehmen ist, ergibt diese Abschätzung im Falle der Proben A – C eine benötigte Zeit t_{krit} von 11min12s.

Tabelle 7-1: Abschätzung der Dauer des Gasflusses vom DEZn-Bubbler (bzw. Line-Ventil) bis zum Vent/Run-Ventil bzw. MOVPE-Reaktor t_{krit} . Mit Rohrdurchmesser \varnothing und -querschnitt A ; Injectfluss Q_i und Push-Fluss Q_p (falls vorhanden); Strömungsgeschwindigkeit v ; Rohrlänge L ; Zeit zwischen Öffnen von Line und Run/Vent-Ventil $t_{Vorlauf}$.

Probenbezeichnung und MOVPE-Anlage	\varnothing (cm) und A (cm ²)	$Q_i + Q_p$ (sccm)	v (cm/min)	L (cm)	t_{krit}	$t_{Vorlauf}$
Proben A – C (M-Reaktor UDE)	0.453 und 0.161	4	24.8	278	11min12s	0min0s
M4245, M4282 (M-Reaktor UDE)	0.453 und 0.161	10	62.0	278	4min30s	1min0s
Probe D (U-Reaktor, TU-I)	0.535 und 0.225	10 + 90	444.8	< 150	20s	2min2s

Dieser Wert von 11min12s für die Proben A – C stimmt hervorragend mit dem beobachteten schlagartigen Abfall des spezifischen Widerstands in den Widerstandsprofilen überein. Ebenso weist die Abschätzung darauf hin, dass die verwendete Vorlaufzeit von 1 Minute, welche von A. Lysov und C. Gutsche bei einigen Experimenten eingesetzt wurde (z. B. M4245, M4282 in Abbildung 3.7 von [137]) mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich zu klein angesetzt war.

Um zu überprüfen, ob das vermeintlich stark verzögerte Angebot von DEZn tatsächlich und alleine für die hohen Widerstände in Substratnähe verantwortlich ist, wurde eine weitere Probe (Probe D) in einem Reaktor der TU-I (U-Reaktor) präpariert. Dieser verfügt (im Gegensatz zum M-Reaktor der UDE) über eine Push-Leitung unmittelbar nach dem Inject-MFC, welche es gestattet den Präkursor mit vielfach höherer Geschwindigkeit zum Run/Vent-Ventil zu befördern. Für eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit Probe B (und um den Einfluss einer Temperaturvariation auszuschließen), wurde eine konstante Temperatur von 450 °C gewählt. Außerdem wurde auf eine Vorsättigung mit DEZn verzichtet (gleichzeitiges Angebot von DEZn und TMGa), um die Notwendigkeit einer Vorsättigung für einen homogenen Dotierstoffeinbau zu prüfen. Zudem wurde eine Vorlaufzeit verwendet, die ein Vielfaches von t_{krit} beträgt. Bedingt durch die eher hohe Temperatur besitzen die Nanodrähte ein ausgeprägtes Tapering mit Durchmessern von ca. 55 nm unterhalb des Au-Partikels und ca. 80 nm am Sockel.

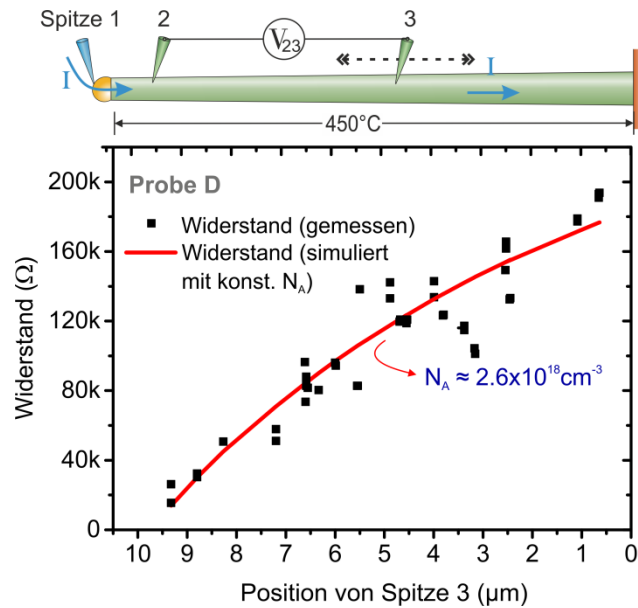


Abbildung 7.5: Widerstandsprofil eines Zn-dotierten GaAs-Nanodrahts, der bei einer konstanten Temperatur von 450 °C gewachsen wurde (Probe D). Der verwendete Reaktor (U-Reaktor, TU-I) verfügt über eine Push-Zuleitung unmittelbar nach dem Inject-MFC der DEZn-Quelle. Auf eine DEZn-Vorsättigung wurde verzichtet.

Wie in Abbildung 7.5 zu sehen ist, besitzt das Widerstandsprofil von Probe D eine schwache Krümmung, wobei die Steigung zum Substrat hin schwach abnimmt, was dem Tapering geschuldet sein wird. Im Gegensatz zu Probe A – C liegt kein hochohmscher Bereich vor, obwohl der Widerstand praktisch über die gesamte Nanodrahtlänge aufgenommen wurde. Anwendung des Transportmodells unter Einbezug der geometrischen Daten ergibt eine konstante Dotierkonzentration von $N_A = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der niederohmsche Bereich von Probe A und wie Nanodrähte aus den Arbeiten von A. Lysov und C. Gutsche et al. [137,295]. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass

- die Stärke des Dotanteneinbaus bei weitem nicht so empfindlich von der Temperatur abhängt wie von Probe A nahegelegt wird
- die hohen Widerstände im Substrat-nahen Bereich einem technisch bedingten Mangel an DEZn in der Anfangsphase des Nanodrahtwachstums geschuldet sind
- eine Vorsättigung des Au-Keims mit Zn für einen homogenen Dotierstoffeinbau über die gesamte Nanodrahtlänge nicht nötig ist

Tatsächlich schadet eine technisch korrekt durchgeführte Vorsättigung mit Zn, wie aus den im Folgenden beschriebenen Experimenten hervorgeht. Es wurden Proben analog zu Probe D präpariert, wobei DEZn 0 bis 4 Minuten vor dem Wachstum angeboten wurde (Vorsättigung). Ohne Vorsättigung (Probe D, 0 min Vorsättigung) gleicht die Morphologie der Nanodrähte derer von undotierten Nanodrähten (vgl. Kapitel 5.2): Es stehen über 90% der Nanodrähte senkrecht zur Substratoberfläche (grüner Pfeil in Abbildung 7.6(a)), wobei diese abgesehen von Stapelfehlern, keine ersichtlichen Defekte aufweisen. Die übrigen Nanodrähte wachsen von Beginn an horizontal entlang der Oberfläche (roter Pfeil), was auf die Gitterfehlanelastizität zurückzuführen ist [250]. Im Gegensatz dazu führt die Zn-Vorsättigung zu einer weiteren Erscheinung: mehrfache Richtungswechsel zu Beginn des Wachstums (orangene Pfeile), was in vielen Fällen zu geneigten Nanodrähten führt. Diese Richtungswechsel gehen vermutlich mit einer vielfachen Zwillingsbildung einher [252,302,303], welche ihrerseits durch eine Reduktion der Nukleationsbarriere von Kristalldefekten hervorgerufen sein wird [131]. Regolin et al. haben

vergleichbare Beobachtungen gemacht: bei Erhöhung des DEZn-Anteils tritt eine „Verschnörkelung“ des Nanodrahts oder gar eine Auffächerung des Au-Partikels auf [276]. Ergo bewirkt die Vorsättigung mit Zn eine zu hohe Zn-Konzentration im Au-Partikel zu Beginn des Wachstums, welche zu instabilem Wachstum in der Anfangsphase führt. Mit Fortschreiten des Wachstums reduziert sich die Zn-Konzentration im Au-Partikel, da mehr Zn in den Draht eingebaut als nachgeführt wird bis schließlich das dynamische Gleichgewicht und ein stabiles gerichtetes Wachstum erreicht ist.

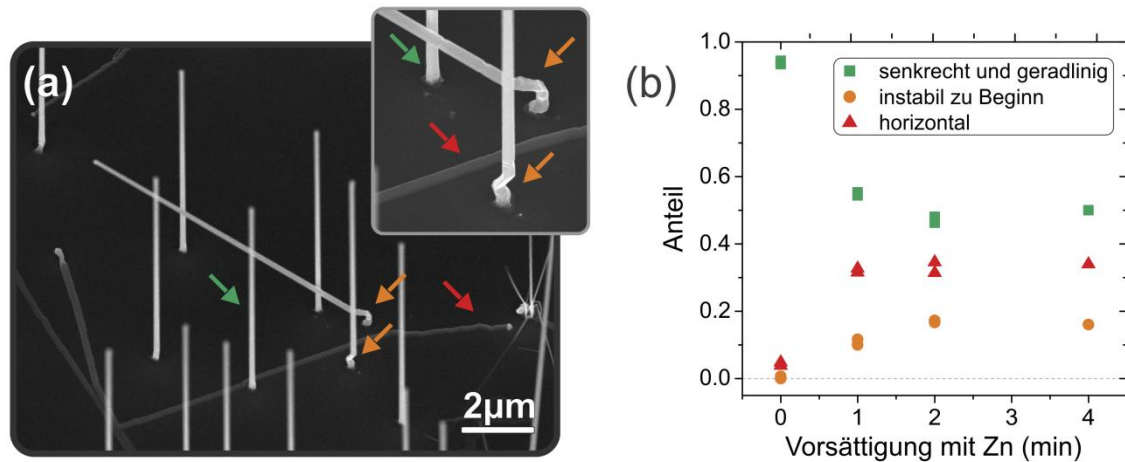


Abbildung 7.6: Einfluss einer tatsächlichen Zn-Vorsättigung auf das Wachstum von GaAs-Nanodrähten auf GaP(111)B. Das Wachstum der Nanodrähte erfolgte analog zu Probe D (Datenpunkte bei 0 min), d.h. bei 450 °C für 18 Minuten mit II/III = 0.002. (a) Typische Nanodraht-Morphologien bei Zn-Vorsättigung (hier 4 min). (b) Anteile verschiedener Nanodrahttypen als Funktion der Vorsättigungszeit. Es wurden in jedem Prozess zwei Substrate präpariert und dort jeweils über 100 Nanodrähte ausgezählt (abgesehen bei 4 Minuten).

Eine quantitative Auswertung der verschiedenen Nanodrahttypen (vgl. Abbildung 7.6(b)) zeigt zudem, dass der Anteil unerwünschter Wachstumsphänomene (horizontales und instabiles Wachstum) mit Erhöhung der Vorsättigungsdauer zunimmt.

Im Folgenden soll auf die Temperaturabhängigkeit des Zn-Einbaus näher eingegangen werden. Dazu wurde die axiale Wachstumsrate relevanter Nanodrahtproben aus dem Quotienten der Nanodraht- bzw. Nanodrahtsegmentlänge und der jeweiligen Wachstumsdauer ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 7-2 gelistet sowie die zugehörige Wachstumstemperatur und Dotierkonzentration. Bei den Proben E – G handelt es sich um GaAs-Nanodrähte, welche auf GaAs(111)B präpariert wurden, wobei das II/III-Verhältnis ebenso 0.002 betrug (vgl. [304]). Es ist zu sehen, dass die axiale Wachstumsrate tendenziell mit der Temperatur steigt, während es sich mit N_A genau umgekehrt verhält. Die beobachteten Schwankungen bei nominell gleichen Wachstumsbedingungen könnten durch unterschiedliche Belegungsdichten und/oder unterschiedlichen Reaktorkonditionen und -typen verursacht sein¹⁶.

¹⁶ Für die in Tabelle 7-2 gelisteten Proben wurden drei verschiedene Reaktoren verwendet (M: Reaktor der UDE mit rotierender Probenaufnahme aus Graphit; U: Reaktor der TU-I mit rotierender Probenaufnahme aus Graphit; W: Reaktor der TU-I mit fixiertem Molybdän Probenträger).

Tabelle 7-2: Zusammenhang zwischen Wachstumstemperatur (T), axialer Wachstumsrate (WR) und Dotierkonzentration (N_A). Sortierung nach Wachstumstemperatur. Das II/III-Verhältnis betrug stets 0.002.

	Temperatur (°C)	Axiale WR ($\mu\text{m}/\text{min}$)	N_A (cm^{-3})	Axiale WR \times N_A ($10^{18} \times \mu\text{m} \times \text{cm}^3 \times \text{min}^{-1}$)
Probe A (M4450)	400	0.23	8.2×10^{18}	1.91
Probe E (M4509)	400	0.15	1.1×10^{19}	1.65
Probe F (W3853)	410	0.22	7.2×10^{18}	1.58
Probe G (W3755)	450	0.67	2.3×10^{18}	1.54
Probe D (U0206)	450	0.59	2.6×10^{18}	1.51

Der Anstieg der axialen WR lässt sich über eine effizientere Zerlegung von TMGa bei höheren Temperaturen erklären. Während TMGa bei 400 °C nur zu ~5% pyrolysiert ist, sind es bei 450 °C rund 30% [305]. Da das Wachstum von GaAs-Nanodrähten unter den gegebenen Bedingungen Massentransport-limitiert ist (vgl. Kapitel 8.3 und Ref. [133]), folgt aus der effizienteren Zerlegung auch eine erhöhte Wachstumsrate. Im Gegensatz dazu ist die Zerlegung von DEZn bereits bei 400 °C vollständig [140]. Folglich ist eine Änderung des effektiven II/III-Verhältnisses entsprechend der TMGa-Zerlegung zu erwarten. Da N_A außerdem direkt proportional mit dem Angebot von DEZn bzw. dem II/III-Verhältnis zunimmt [295], ist ein indirekt proportionaler Zusammenhang zwischen der axialen WR und N_A zu erwarten. Dass dies auf die untersuchten Proben zutrifft, geht aus der Multiplikation der jeweiligen axialen WR und N_A hervor, welche stets näherungsweise den gleichen Wert ergibt. Die geringfügige Abnahme des Wertes mit Erhöhung der Temperatur, könnte einer Temperaturabhängigkeit des Segregationskoeffizienten k geschuldet sein¹⁷. Es lässt sich also festhalten, dass die Temperaturabhängigkeit von N_A eine Folge unterschiedlich effizienter TMGa-Zerlegung ist, welche sich zudem in unterschiedlich hohen Wachstumsraten äußert.

7.2 Amphotere Sn-Dotierung bei GaP-Nanodrähten

Im Gegensatz zu GaAs-Nanodrähten [284], wurde für die n-Typ Dotierung GaP während des MOVPE-Wachstums bisher kein geeigneter Präkursor gefunden. Aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit zwischen GaAs und GaP liegt es nahe, dass sich Dotierstoffe beim Wachstum von GaAs- und GaP-Nanodrähten ähnlich verhalten. Dies trifft beispielsweise auf die Dotierung mit DEZn zu, welche sowohl bei GaAs- [295] als auch bei GaP-Nanodrähten [306] zu einer p-Typ-Dotierung führt und bei adäquater Menge keine feststellbare Änderung der Morphologie gegenüber intrinsischen Nanodrähten hervorruft [295,306]. Bei der n-Typ

¹⁷ Der Segregationskoeffizienten k ist definiert als der Quotient zwischen der Dotierstoffkonzentration in der Flüssigphase und derer im Kristall im stationären Gleichgewicht, und gibt damit die Einbaueffizienz eines Dotanten an. Details hierzu siehe Ref. [402].

Dotierung von GaAs-Nanodrähten erwies sich TESn als geeignet [284], was auf verschiedene Si-Dotanten hingegen nicht zutrifft [277,284].

In diesem Kapitel wird die Eignung von TESn für die in-situ n-Typ-Dotierung von GaP-Nanodrähten untersucht. Hierfür werden (nominell) intrinsische GaP-Nanodrähte mit Sn-dotierten Nanodrähten hinsichtlich morphologischer und elektrischer Eigenschaften verglichen. Sämtliche Nanodrahtproben wurden bei 500 °C mit $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und V/III = 10 präpariert. Der Parameterbereich für das TESn/TMGa wurde entsprechend Sn-dotierter GaAs-Nanodrähten gewählt.

7.2.1 Auswirkung von TESn auf Morphologie

Abbildung 7.7 zeigt GaP-Nanodrähte, welche mit unterschiedlich hohem TESn-Angebot (ausgedrückt als IV/III-Verhältnis) gewachsen wurden. Bei den intrinsischen Nanodrähten (a) betrug die Wachstumsdauer 10 Minuten, während es bei der Sn-Dotierung (b-d) 40 Minuten waren.

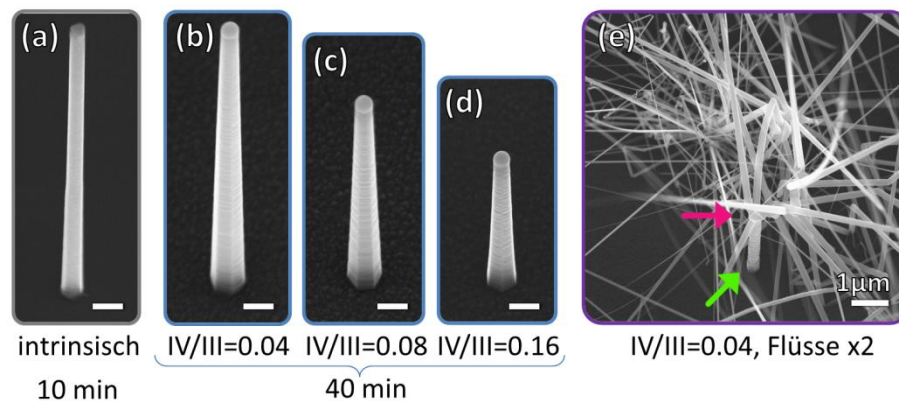


Abbildung 7.7: GaP-Nanodrähte mit verschieden hohem Dotierstoffangebot. (a) nominell intrinsisch; (b-e) mit TESn/TMGa-Verhältnissen von 0.04 bis 0.16. (e) unterscheidet sich von (b) in einer Verdopplung aller Präkursorflüsse. Unbeschriftete Messbalken betragen 200 nm.

Es ist klar zu erkennen, dass durch das TESn-Angebot die Länge bzw. die axiale Wachstumsrate deutlich abnimmt. Je größer es ist, desto stärker fällt diese Abnahme aus. Zusätzlich bewirkt das TESn-Angebot eine Zunahme des Taperings. Versuche das Tapering durch eine Erhöhung der Wachstumsrate zu reduzieren, indem sämtliche Präkursorflüsse erhöht wurden, führten nicht zum gewünschten Effekt, wie es beim Wachstum von GaAsP-Nanodrähten der Fall war (vgl. Abbildung 7.7(e)). Stattdessen ist ein Auffächern aller Nanodrähte zu beobachten, welches nach anfänglich regulärem Wachstum (grüner Pfeil) ab einer bestimmten Höhe eintritt (pinker Pfeil).

Es liegt nahe, dass es zu einer zunehmenden Anreicherung von Sn im Au-Partikel kommt, bis dieser instabil wird, sich aufspaltet, und somit zum VLS-Wachstum einer Vielzahl weitere Drähte führt. So zeigen EDX-Messungen an Au-Partikeln von nicht-aufgefächerten Nanodrähten, dass neben Ga große Mengen an Sn darin gelöst sind (bei IV/III = 0.16 teilweise über 25 at%). Außerdem tritt mit dem Angebot von TESn (und der Anreicherung von Sn) eine wesentliche Änderung des VLS-Wachstumsmodi ein, welche im folgenden Abschnitt näher behandelt wird.

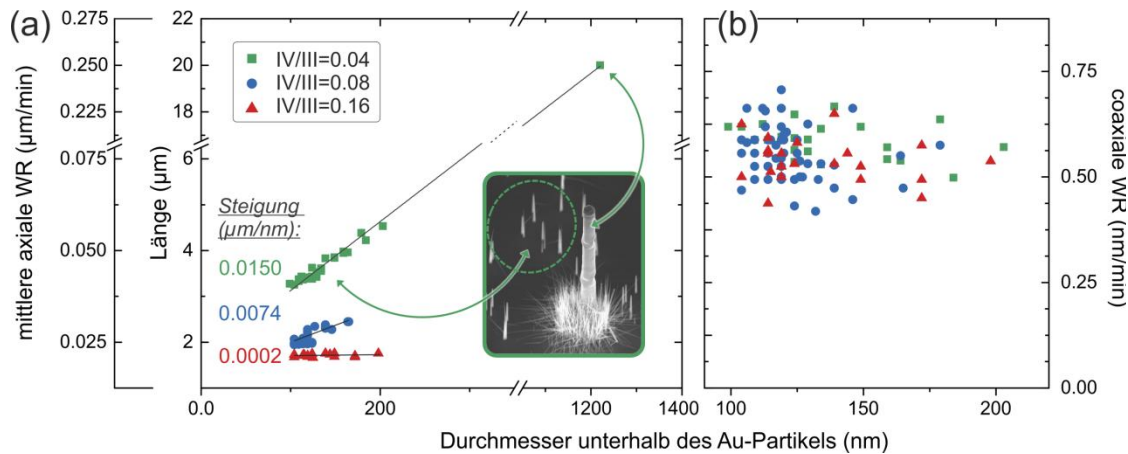


Abbildung 7.8: Geometrische Kenngrößen von GaP-Nanodrähten als Funktion des Dotierstoffangebots und des Nanodrahtdurchmessers. (a) Länge und mittlere axiale Wachstumsrate (WR) ermittelt aus dem Quotienten von Länge und Wachstumsdauer; (b) coaxiale Wachstumsrate. Das Inset in (a) zeigt diverse Nanodrähte, deren Kenngrößen als Datenpunkte im Graphen erfasst sind.

Das Diagramm in Abbildung 7.8(a) korreliert die Länge L und die axiale Wachstumsrate (WR) der Nanodrähte mit dem Durchmesser D (gemessen unmittelbar unterhalb des Au-Partikels). Es ist ein monotoner Anstieg zu erkennen, welcher über weite Bereiche linear verläuft. Dies ist besonders deutlich für $IV/III = 0.04$ zu erkennen, wo die Linearität bis zu einem Durchmesser von über 1 µm hinaus gegeben ist. Der zu diesem Messpunkt zugehörige Nanodraht ist als Inset in Abbildung 7.8(a) abgebildet. Daneben ist zu erkennen, dass die Steigung der Ausgleichsgeraden mit der Konzentration von TEsN abnimmt. Ein solcher Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Nanodrahtdurchmesser ist sehr ungewöhnlich. Für gewöhnlich wachsen dickere Nanodrähte langsamer als dünnere [88,89,307]. Dies liegt daran, dass das VLS-Wachstum von Nanodrähten für gewöhnlich Massentransport-limitiert ist (vgl. Kapitel 2.3.1). Wie in Kapitel 5.3.2 gezeigt wird, ist das Wachstum der dort gezeigten intrinsischen GaP-Nanodrähte auch Massentransport-limitiert – unter den gegebenen Bedingungen limitiert durch die Ga-Spezies (vgl. Abbildung 5.12). Der lineare Anstieg der axialen WR mit dem Nanodrahtdurchmesser in Folge des TEsN-Angebots, zeugt von einem Wechsel hin zum nukleationslimitierten Wachstum mit alleiniger Nukleation an der Dreiphasengrenze. Dafür sprechen folgende Argumente: Erstens erniedrigt die Zugabe von TEsN die axiale WR erheblich, obwohl das sonstige Materialangebot unverändert bleibt. Zweitens wird das Au-katalysierte VLS-Wachstum unter den meisten Bedingungen durch Nukleation an der Dreiphasengrenze getrieben. Und drittens ist in diesem Fall die Nukleationswahrscheinlichkeit direkt proportional zur Länge der Dreiphasengrenze, welche wiederum direkt proportional zum Durchmesser ist (S. 42 in Ref. [84]). Folglich tritt durch die TEsN-Zugabe eine erhebliche Erhöhung der Nukleationsbarriere ein. Da innerhalb der Au-Tropfen große Mengen an Sn gelöst sind – teils weit über 20 at% –, liegt es nahe, dass tatsächlich nicht TEsN sondern die Anreicherung mit Sn hierfür verantwortlich ist. Eine ähnliche Beobachtung und gleichartige Erläuterung treffen Yee et al. [308] bei der in-situ Be-Dotierung beim Wachstum von InP-Nanodrähten: ohne und für schwache Be-Dotierung beobachten sie inverse $L(D)$ -Abhängigkeiten, während sie für hohe Be-Konzentrationen steigende $L(D)$ -Verläufe vorfinden, welche bei 400 nm Durchmesser in Sättigung gehen.

Die Erhöhung der Nukleationsbarriere kann auf vielfältige Weise zustande kommen. In Frage kommen: i) eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Kollektors γ_{LV} . Da diese für reines, flüssiges Sn wesentlich geringer ausfällt als für Au und Ga [111,309], erscheint dies plausibel.

ii) Herabsetzen des chemischen Potentials im Kollektor durch Erniedrigung der Gruppe-V-Konzentration [112]. Darüber wie weit hier Sn die dynamische Gleichgewichtskonzentration von P beeinflusst lässt sich kaum eine Aussage treffen. iii) Beeinflussung GaP/L-Grenzfläche und deren Rekonstruktion [251].

Die Abnahme der Steigung der $L(D)$ -Kurven mit Erhöhung des TESn-Angebots, weist darauf hin, dass die Nukleationsbarriere- und damit die Nukleationsrate mit Zunahme der Sn-Konzentration im Kollektor weiter abnimmt. Dass die Ausgleichsgeraden die Ordinatenachse weit über dem Nullpunkt schneiden, könnte dem Gibbs-Thomson-Effekt geschuldet sein. Dieser erhöht das chemische Potential im Kollektor für kleiner werdende Durchmesser und könnte damit dem rein geometrischen Effekt der Längenabnahme der Dreiphasengrenze entgegen wirken [95,310]. Wie aus Abbildung 7.8(b) hervorgeht, bleibt die koaxiale Wachstumsrate (im Rahmen der Streuung) indes unberührt, wenn die TESn-Konzentration erhöht wird. Das heißt die Wachstumskinetik des VS-Wachstums bleibt im untersuchten Parameterbereich konstant.

7.2.2 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung intrinsischer (streng genommen: nicht-beabsichtigt dotierter) und Sn-dotierter Nanodrähte erfolgte mittels dem 4-Spitzen-STM nach demselben Vorgehen wie in Kapitel 7.1. Die Messungen wurden von A. Nägelein und C. Timm durchgeführt. Der spezifische Widerstand intrinsischer Nanodrähte wurde mittels 3-Punktmessungen und einem Verschieben einer Spitze entlang des Nanodrahts abgeschätzt (hier nicht gezeigt). Da in diesem Fall nur wenige Messpunkte gelangen, ist der erhaltene Wert von $\sim 2 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ stark fehlerbehaftet und daher als Angabe der Größenordnung zu verstehen. Zur Ermittlung der freien Dotier- bzw. freien Ladungsträgerkonzentration in Sn-dotierten Nanodrähten wurden mittels 4-Punktmessungen Widerstandsprofile aufgenommen. Abbildung 7.9(a) zeigt ein solches für einen freistehenden Nanodraht der auf n-Typ GaP(111)B mit $\text{IV/III} = 0.04$ gewachsen wurde.

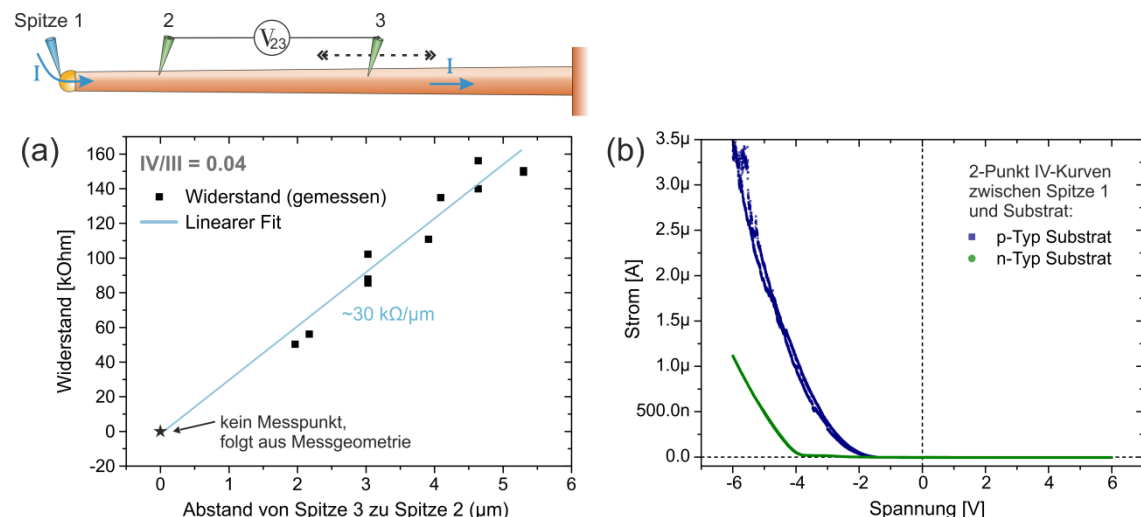


Abbildung 7.9: Elektrische Charakterisierung von freistehenden Sn-dotierten GaP-Nanodrähten, welche mit $\text{IV/III} = 0.04$ auf GaP(111)B gewachsen wurden. (a) Widerstandsprofil eines Drahtes auf einem n-Typ Substrat. (b) Zweipunktmessungen zwischen Au-Partikel und Rückkontakt am Substrat für verschiedene Dotierrichtungen des Substrats.

Es ist ein linearer Anstieg mit einer Steigung von rund $30 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ zu erkennen. Angesichts des starken Taperings des Nanodrahts überrascht die Linearität zunächst. Vielmehr wäre eine Abnahme der Steigung mit dem Spitzenabstand zu erwarten, so wie es bei stark getaperten Zn-

dotierten GaAs-Nanodrähten der Fall ist (vgl. Abbildung 7.5 und [294]), bei welchen offenbar die Zn-Konzentration im VLS-gewachsenen Teil etwa derer in der VS-gewachsenen Hülle entspricht. Folglich ist die Linearität beim Sn-dotierten GaP-Nanodraht ein Hinweis darauf, dass der Ladungstransport ausschließlich im Kern stattfindet. Wie später gezeigt, geht dies höchstwahrscheinlich auf unterschiedliche Dotierrichtungen von Kern und Hülle zurück. Aus der Steigung von $30 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$, der Annahme eines konstanten Durchmesser eines n-Typ leitenden Kerns von 120 nm und einer Mobilität von $110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [311], ergibt sich mit Gleichung (7.1) eine freie Ladungsträgerkonzentration von $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Da für diese Berechnung darüber hinaus angenommen wurde, dass keine radiale Bandverbiegung vorliegt (in Gleichung (7.3) $\varphi_S = 0$ und $d_{RLZ} = 0$), gibt der Wert eine Untergrenze an. Ferner ist zu erwarten, dass die tatsächliche Dotierung die freie Ladungsträgerkonzentration wegen Kompensationsdotierung übersteigt. Zur Bestätigung, dass es sich tatsächlich um n-Typ Dotierung im Kern handelt, wurden 2-Punktmessungen an GaP-Nanodrähten durchgeführt, welche auf unterschiedlich dotierten GaP(111)B-Substraten im selben Prozess gewachsen wurden. Diese sind in Abbildung 7.9(b) gegenübergestellt. Jeweils weisen die IV-Kurven einen starken Diodencharakter auf, wobei die Schwellspannung im Falle des n-Typ Substrats etwa doppelt so hoch ist wie beim p-Typ Substrat. Dies steht im Widerspruch mit der Erwartung, dass bei n-Typ-Dotierung im Nanodraht und im Substrat lediglich der Schottky-Kontakt zwischen Nanodraht und Au-Partikel zur Diodencharakteristik beitragen sollte. Es kommen folgende Erklärungen in Frage, um diesen Widerspruch aufzulösen: i) der Kern ist tatsächlich p-Typ; ii) der Ladungstransport findet nicht allein im Nanodrahtkern statt; iii) der bisher nicht betrachtete Schottky-Kontakt zwischen Substrat und dem Probenträger aus Wolfram verursacht die unterschiedlichen IV-Kurven.

Da die parasitär gewachsene Hülle die konventionelle Methode zur Bestimmung der Dotierrichtung in Nanodrähten mittels Feldeffekttransistoren [284,295] nicht gestatten oder wesentlich verkomplizieren, wurden im Weiteren eher ungewöhnliche Ansätze verfolgt. Diese basieren auf elektronenstrahlinduzierten Methoden und sind im Folgekapitel vorgestellt.

7.2.3 Elektronenstrahlinduzierte Methoden: REM, EBIC, AES

Unter gewissen Voraussetzungen gestattet es die Rasterelektronenmikroskopie (REM) Dotierrichtungen und sogar Dotierstärken zu ermitteln. Bei Verwendung eines Detektors für Sekundärelektronen (SE), welcher sich idealerweise oberhalb der Probe befindet, werden abhängig von der Dotierrichtung und -stärke unterschiedlich viele Elektronen detektiert [312–314]. Dieses Phänomen lässt sich mit unterschiedlich großen Oberflächenpotentialen [150,313] erklären und äußert sich bei Si [313,314], GaAs [313] und ZnSeTe [312] in einer hellen Erscheinung für p- und einer dunklen bei n-Dotierung.

Abbildung 7.10(a) zeigt SE-Aufnahmen der verbleibenden Stümpfe von GaP-Nanodrähten, welche auf n-Typ Substraten gewachsen wurden. Es ist ein deutlicher Kontrast zwischen dem Nanodrahtinneren und dem Nanodrahtäußeren zu erkennen. Dass es sich hierbei um den VLS-gewachsen Kern und der VS-gewachsenen Hülle handelt, belegen die folgenden Befunde: Zum einen ist die Breite des hellen Randbereichs unabhängig vom Nanodrahtdurchmesser und entspricht genau der Dicke einer VS-Hülle, welche nach 80 Minuten Wachstum zu erwarten ist (vgl. Abbildung 7.8(b)). Zum anderen ist der innere Bereich annähernd kreisförmig, wie es für VLS-Wachstum zu erwarten ist [108]. Folglich unterscheiden sich Kern und Hülle in der Tat in ihrer Dotierung.

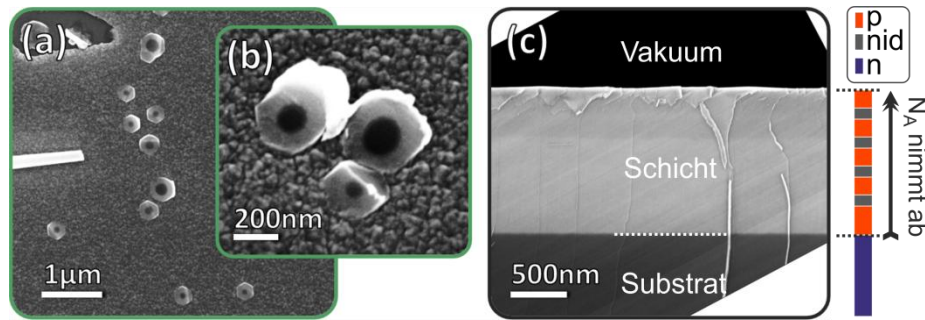


Abbildung 7.10: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahmen. (a) und (b) zeigen Draufsichten auf Stümpfe von Sn-dotierten GaP-Nanodrähten, welche mit $IV/III = 0.04$ auf n-GaP(111)B für 80 Minuten gewachsen wurden. (c) Zeigt eine Seitenansicht auf die Bruchfläche einer GaP-Schicht auf einem n-dotierten GaP(100)-Substrat. Die Schicht besteht aus nominell intrinsischen (~ 100 nm) und Zn-dotierten Schichten (~ 160 nm) im Wechsel. Die diagonal verlaufende Streifung ist der Scan-Richtung in Kombination mit einer leichten zeitlichen Instabilität des Elektronenstrahls geschuldet. Die Probe wurde von M. Nandy präpariert.

Zur Bestimmung der jeweiligen Dotierrichtung, wurde die Kontrastentwicklung einer GaP-Schichtstruktur bekannter Dotierrichtung unter denselben elektronenmikroskopischen Bedingungen untersucht. Abbildung 7.10(c) zeigt eine zugehörige Aufnahme. Aus dieser geht hervor, dass unter den gegebenen Messbedingungen ein starker Kontrast zwischen p- und n-Dotierung entsteht, bei welcher n-Typ dunkler erscheint. Zwischen den verschiedenen hoch dotierten p-Typ-Schichten und den nid-Segmenten ist hingegen kein oder nur ein sehr schwacher Kontrast zu erkennen. Die SE-Aufnahmen der Stümpfe sind somit ein sehr starkes Indiz dafür, dass – wenigstens im unteren Nanodrahtbereich – der Nanodrahtkern n-Typ und die Hülle p-Typ ist. Es lässt sich jedoch an dieser Stelle nicht gänzlich ausschließen, dass die Hülle möglicherweise stark kompensiert dotiert ist, wodurch die Austrittsarbeit (bzw. das Oberflächenpotential) zwischen derer von n-Typ und derer von p-Typ läge. Wie später diskutiert wird, ist dies aber äußerst unwahrscheinlich.

Zur Prüfung, ob der koaxiale Dotierrichtungswechsel über die gesamte Nanodrahtlänge vorliegt, wurden orts aufgelöste Messungen des elektronenstrahlinduzierten Stroms (EBIC, engl. Electron Beam Induced Current) durchgeführt. Diese Methode gestattet es, wie in Abbildung 7.11(a) skizziert, ladungstrennende Kontakte zu orten, wenn diese sich in einem Stromkreis befinden: Beim Abrastern der Proben mit einem Elektronenstrahl entstehen lokal Elektron-Loch-Paare. Wenn diese sich in der Nähe eines ladungstrennenden Kontakts befinden (hier angedeutet durch grün/blau) werden sie getrennt, wodurch ein elektrischer Strom entsteht. Stärke und Richtung des Stroms werden aufgezeichnet, mit der Position des Elektronenstrahls korreliert und zur Bildgebung genutzt. In Abbildung 7.11(b) und (c) sind EBIC-Messungen an identisch präparierten Sn-dotierten GaP-Substraten auf unterschiedlich dotierten Substraten gezeigt. Dabei spiegelt weiß einen hohen Strom in Richtung der Spitze wieder. In beiden Aufnahmen ist zu sehen, dass der Elektronenstrahl (ohne äußere Spannung) über die gesamte Nanodrahtlänge einen hohen Strom in Richtung der Spitze generiert. Daraus lässt sich schließen, dass über die gesamte Länge ein ladungstrennender Kontakt vorliegt, welcher auf unterschiedliche Dotierrichtungen in Kern und Hülle zurückgeht. Eine ausführlichere Diskussion dieser EBIC-Messungen sowie ein Vergleich von EBIC an beabsichtigten pn-Übergängen ist in der Dissertation von A. Nägelein zu finden.

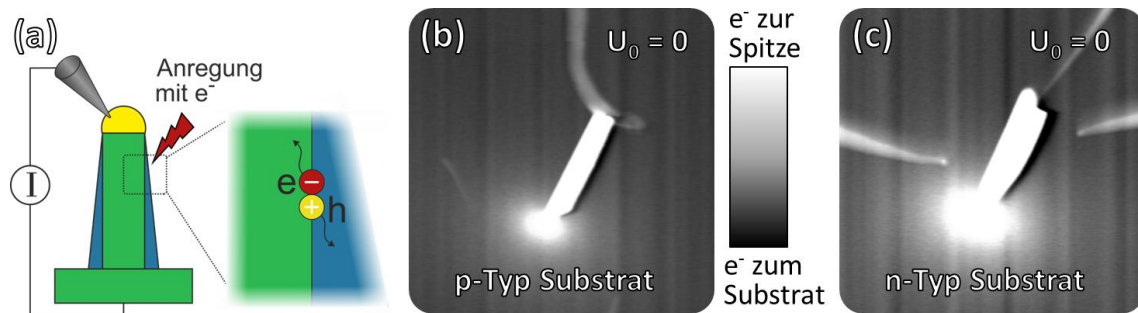


Abbildung 7.11: (a) Prinzipskizze zur Messung von EBIC an freistehenden Nanodrähten im Vierspitzen-STM. (b, c) EBIC-Messung an Sn-dotierten Nanodrähten auf p-Typ Substrat (b) und n-Typ Substrat (c) ohne äußere angelegte Spannung U_0 . Eine helle Farbgebung gibt an, dass Elektronen über die Spitze abfließen. Die Aufweitung des Signals ist durch einen verzögerten Stromfluss gegenüber der vergleichsweise schnellen Abrasterung mit dem Elektronenstrahl verursacht.

Mit dem Ziel eine eindeutige Zuordnung der Dotierrichtung von Kern und Hülle zu ermöglichen, wurde die Nano-Augerelektronen-Spektroskopie (Nano-AES) eingesetzt. Diese vermag es, Unterschiede in der Austrittsarbeit in Folge unterschiedlicher Dotierung über die Differenz der kinetischen Energie von Auger-Elektronen zu ermitteln.¹⁸ Allerdings gestalteten sich die Messungen, welche von G. Ecke (Fachgebiet Nanotechnologie) durchgeführt wurden, sehr schwierig. Wegen der hohen Anforderung an Auflösung und zeitlicher Stabilität der Position, wurden vermutlich in vielen Fällen simultan der VLS-Kern und die VS-gewachsene Hülle vermessen. Nichtsdestoweniger war ein Trend sichtbar: die kinetische Energie der Ga LMM-Linien war bei Messungen, welche auf den VLS-Kern abzielten stets geringer als bei Messungen auf der VS-Hülle; dabei wurden häufig Differenzen von über 0.8 eV festgestellt (vgl. Abbildung A.2 im Anhang). Daraus lässt sich schließen, dass das Fermi-Niveau des VLS-Kerns höher liegt als das der VS-Hülle. Dies ist im Einklang mit der Interpretation der SEM-Daten, dass der Kern n-dotiert und die Hülle p-dotiert ist. Zwar wäre es auch denkbar, dass sich entweder im Kern oder in der Hülle p- und n-Typ Dotierung perfekt kompensieren, so dass quasi-intrinsische Bereiche vorlägen; bei Betrachtung der folgenden Abschätzung erscheint dieses Szenario jedoch äußerst unwahrscheinlich: Es sei angenommen, dass bei einer Dotierung von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, sich 49.9% der Sn-Menge auf Gruppe-V- und 50.1% auf Gruppe-III-Positionen befinden. In diesem Fall wäre die Netto-n-Typ Dotierung $n = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, und der Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum¹⁹ $\Delta E = 235 \text{ meV}$ – ein Wert der deutlich kleiner ausfällt als der experimentelle von 0.8 eV. Ebenso können Unterschiede in der Dotierhöhe (bei gleicher Dotierrichtung) mit der obigen Abschätzung ausgeschlossen werden.

Im Folgenden werden die jeweiligen Befunde der unterschiedlichen Methoden zur Charakterisierung der Sn-dotierten GaP-Nanodrähte zusammengefasst. Widerstandsprofile besitzen einen linearen Anstieg trotz eines sehr ausgeprägten Taperings, was für einen primären Ladungstransport innerhalb des VLS-Kerns spricht. EBIC Messungen zeigen, dass sich ein

¹⁸ Im Falle von p-Typ ($N_A = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und n-Typ ($N_D = 7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) GaP-Waferstücken wurden Unterschiede in den energetischen Positionen von 1.7 eV festgestellt. Die zugehörigen Messungen, durchgeführt von G. Ecke, befinden sich im Anhang auf S. 137. Ebenso sind dort Messungen von Sn-dotierten GaP Nanodrähten gezeigt, welche entweder auf den VLS-Kern oder die VS-Hülle abzielten.

¹⁹ Berechnung von ΔE unter Annahme der Boltzmann-Näherung [152]: $n = N_C (\Delta E / k_B T)$, mit Werten für die Zustandsdichte N_C nach Ref. [403]. Für den umgekehrten Fall mit 50.1% auf Gruppe-V-Positionen, beträge für die Netto-p-Typ Dotierung von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ der Abstand zum Valenzbandmaximum 236 meV.

ladungstrennender Kontakt über die gesamte Nanodrahtlänge durchzieht, welcher auf stark unterschiedliche Dotierhöhen oder gar -richtungen schließen lässt. Der ausgeprägte Kontrast in elektronenmikroskopischen Aufnahmen gibt ebenso unterschiedliche Dotierungen zwischen Kern und Hülle im Sockelbereich eindeutig zu erkennen. Dieser Kontrast ist auf unterschiedlich hohe Oberflächenpotentiale in Folge verschieden großer Austrittsarbeiten zurückzuführen. AES-Messungen nahe dem Au-Partikel ergeben denselben Befund, und zeigen, dass der Unterschied in den Austrittsarbeiten mindestens 0.8 eV beträgt. Da sich dieser Wert nicht mit verschiedenen hohen Dotierungen (bei gleicher Dotierrichtung) erklären lässt, ist dieses Szenario ausgeschlossen. Ebenso würde eine nahezu perfekte Kompensationsdotierung (49.9% der Sn-Atome auf Gruppe-V- und 50.1% auf Gruppe-III-Positionen, oder umgekehrt) lediglich zu einem Unterschied von maximal 236 meV führen, so dass auch dieses Szenario auszuschließen ist. Folglich ist der Kern n-Typ und die VS-Hülle p-Typ dotiert. Eine untere Grenze für die n-Typ Dotierung N_D im Kern lässt sich mit der freien Ladungsträgerkonzentration n angeben, welche sich aus der Steigung des Widerstandsprofils abschätzen lässt: $N_D \geq n \approx 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Für ein besseres Verständnis der 2-Punkt-Messungen von Nanodrähten auf verschiedenen dotierten GaP-Substraten, deren naive Interpretation für eine p-Dotierung des Kerns spricht, bedarf es einer eingehenden Untersuchung des Kontaktverhaltens zwischen Substrat und dem Rückkontakt zum Probenträger.

Dass Sn bei VLS- und VS-Wachstum verschiedene Gitterplätze bevorzugt überrascht nicht all zu sehr. So wurde beispielsweise in einigen Studien festgestellt, dass Si beim Wachstum von GaAs-Nanodrähten bevorzugt p-Typ-Dotierung hervorruft [315,316], wohingegen es beim VS-Wachstum zu n-Typ-Dotierung führt [139]. Neben der Anwesenheit des Wachstumskeims, können Unterschiede in der Orientierung der Kristallfacette [317] und deren Oberflächenrekonstruktion für den unterschiedlichen Einbau des Dotanten verantwortlich sein.

7.3 Kapitelzusammenfassung

Es wurde die in-situ Dotierung von GaAs- und GaP-Nanodrähten untersucht. Zur Vermessung derer elektrischen Eigenschaften über die gesamte Nanodrahtlänge kam erstmals ein Multispitzen-STM zum Einsatz [293]. Dieses gestattet die zerstörungsfreie elektrische Charakterisierung von Nanodrähten, welche sich noch auf dem Wachstumssubstrat befinden.

So konnten hochohmsche Bereiche am Fuße von Zn-dotierten GaAs-Nanodrähten aufgedeckt werden, welche mit den bis dahin verwendeten Methoden unentdeckt blieben. Diese hohen Widerstände gehen auf eine unzureichende Dotierung mit Zn zurück, welche einer unbeabsichtigten, technisch bedingten Verzögerung des Zn-Angebots im Reaktor geschuldet ist. Die hochohmschen Bereiche konnten über eine Anpassung der Wachstumssequenz vermieden werden. Das heißt, es ist für eine homogene Dotierung – entgegen dem vorherigen Verständnis – keine Zufuhr von Zn vor dem Wachstum („Vorsättigung“) notwendig. Tatsächlich verursacht die Vorsättigung des Au-Keims mit Zn, wie weitere Experimente zeigten, instabiles Nanodrahtwachstum. Des Weiteren wurde eine Korrelation zwischen Temperatur, Wachstumsrate und Dotierhöhe (bei konstantem DEZn-Angebot) festgestellt.

Darüber hinaus wurde die Eignung von TESn für die n-Typ-Dotierung von GaP-Nanodrähten untersucht. Es wurde ein starker Einfluss von Sn auf die Wachstumskinetik und die Nanodrahtmorphologie festgestellt. Während ohne Zugabe von TESn das Wachstum Massentransport-limitiert ist, ist es bei Verwendung von TESn limitiert durch die Nukleationsrate. In Folge sind Sn-dotierte Nanodrähte deutlich kürzer und relativ stark getapert. Eine Erhöhung der

Präkursorflüsse führt nicht etwa zu einer Erhöhung der Wachstumsrate, sondern zum Auffächern der Nanodrähte. Daneben werden häufig parasitäre Nanodrähte beobachtet, welche offenbar durch Sn-katalysiertes VLS-Wachstum entstehen. Dieses Verhalten unterscheidet sich substantiell von dem chemisch eng verwandten GaAs.

Eine aufwendige Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften sowie die Anwendung einiger elektronenstrahlinduzierter Methoden, offenbarte eine stark amphotere Dotierung. So ist der VLS-gewachsene Kern n-Typ dotiert, während die parasitär gewachsene Hülle p-dotiert ist. Für ein IV/III-Verhältnis von 0.04 wurde für den VLS-gewachsenen Kern eine freie Elektronenkonzentration von $n \approx 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt. Wegen des unvorteilhaften Einflusses von Sn auf die Nanodrahtmorphologie in Verbindung mit dessen amphoterer Dotierwirkung, erscheint TESn für die meisten Anwendungen jedoch ungeeignet. Als alternative n-Dotanten für VLS-gewachsene GaP-Nanodrähte kommen u. a. S-, Se oder Te-haltige Dotanten in Frage [275].

8 Wachstum ternärer Nanodrahtstrukturen

Das folgende Kapitel befasst sich mit dem Wachstum ternärer Halbleiterstrukturen, welche auf den Materialsystemen GaPN und GaAsP beruhen. Mit beiden Materialsystemen ist es möglich, die für die Topzelle optimale Bandlücke von 1.72 eV zu realisieren, welche bei Tandemzellen mit Si als Subzelle benötigt wird [19]. Dabei ist laut dem BAC-Modell für $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ eine Stickstoffkonzentration von $x = 5\%$ nötig [57] und für $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ eine P-Konzentration von $y = 25\%$ [42].

Während das Wachstum verdünnt-Stickstoff-haltiger Schichtstrukturen seit einigen Jahrzehnten erfolgreich umgesetzt wird und Gegenstand intensiver Untersuchungen ist, steckt die Erforschung des Nanodraht-Pendants noch in den Anfängen. Pionierarbeit leisteten Seo et al. im Jahre 2003, wobei sie NH_3 -Gas nutzten, um GaP-Nanodrähte mit N zu dotieren während diese auf Aluminiumoxid-Substraten mittels Sublimation und Rekondensation von GaP-Pulver wuchsen [318]. Sie beobachteten einen starken Anstieg der Photolumineszenz gegenüber undotierten GaP-Nanodrähten. Jedoch wurden sehr hohe Temperaturen von bis zu 950°C verwendet und es bestand keine epitaktische Beziehung der Drähte zu dem Wachstumssubstrat. Der Schwerpunkt späterer Arbeiten liegt auf dem Wachstum von GaPN- und GaAsN-Nanodrahtstrukturen über die Molekularstrahlepitaxie (MBE), welche das große Potential verdünnt-Stickstoff-haltiger Nanodrahtstrukturen offenbaren. Neben den Vorteilen, welche auch von Schichtstrukturen bekannt sind (z. B. Anpassen der elektronischen Struktur und Erhöhung der chemischen Stabilität), wurden die folgenden nützlichen Eigenschaften entdeckt: Verringerung von Oberflächenrekombinationsprozessen durch Einbau von N in GaAs [319]; erhöhte Lichtausbeutung in GaPN dank Photonen-Hochkonversion durch zweistufige Zwei-Photonen-Absorption [320]; Emission von zur Nanodraht-Längsachse linear-polarisiertem Licht [321,322].

Im Vergleich zur MBE, besitzt MOVPE – als der industrielle Standard – das größere Potential, um den Weg für die breite Nutzung von III-V-Nanodraht-basierten Bauteilen zu ebnen. Jedoch sind die bisher einzigen (veröffentlichten) Versuche verdünnt-Stickstoff-haltige Nanodrahtstrukturen über MOVPE zu präparieren gescheitert [323]. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals eine erfolgreiche Präparation von verdünnt-Stickstoff-haltigen Nanodrahtstrukturen über MOVPE präsentiert. Dabei werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt und hinsichtlich Nanodrahtmorphologie, Stickstoffeinbau, sowie strukturellen und optischen Eigenschaften verglichen. Im ersteren Ansatz wird der Stickstoff beim uniaxialem Wachstum der Nanodrähte, das heißt während des VLS-Wachstums, eingebaut, während bei zweiterem der Stickstoffeinbau beim VS-Wachstum von Hüllen um bereits bestehende Nanodrähte stattfindet.

Das dritte Teilkapitel befasst sich mit dem Wachstum von GaAsP-Nanodrahtstrukturen unter der Verwendung von TBAs und TBP. Zunächst werden wesentliche Experimente zur Verbesserung der Morphologie vorgestellt. Anschließend wird die Einbaurate von P (bzw. As) in Abhängigkeit der Präkursorflüsse und den Reaktorbedingungen untersucht.

8.1 Wachstum von GaPN-Nanodrähten über VLS-Mechanismus

8.1.1 Auswirkung von UDMH auf Nanodrahtmorphologie

Als Ausgangspunkt für diese Wachstumsstudie dienen die in Kapitel 5.3 ermittelten Parameter, welche zum Wachstum von überwiegend geradlinigen GaP-Nanodrähten mit zeitgleich geringem Tapering führen: 500°C , $\chi_{\text{TMGa}} = 6.3 \times 10^{-5}$, $\text{TBP/III} = 10$. Es wurden Au-Partikel mit 50 nm

Durchmesser verwendet, da bei ihnen im Gegensatz zu 100 nm großen Au-Partikeln das Abknicken von Nanodrähten sehr viel seltener beobachtet wird (vgl. Kapitel 5.3.1). Als Stickstoffpräkursor dient Unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMH), dessen Konzentration (angegeben als das Verhältnis UDMH:TBP) zwischen 0:1 und 9:1 variiert wurde. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur in einem Bereich von 500 – 550 °C untersucht. Die zugehörigen Wachstumsergebnisse für eine Wachstumsdauer von 16 min sind in Abbildung 8.1 gezeigt.

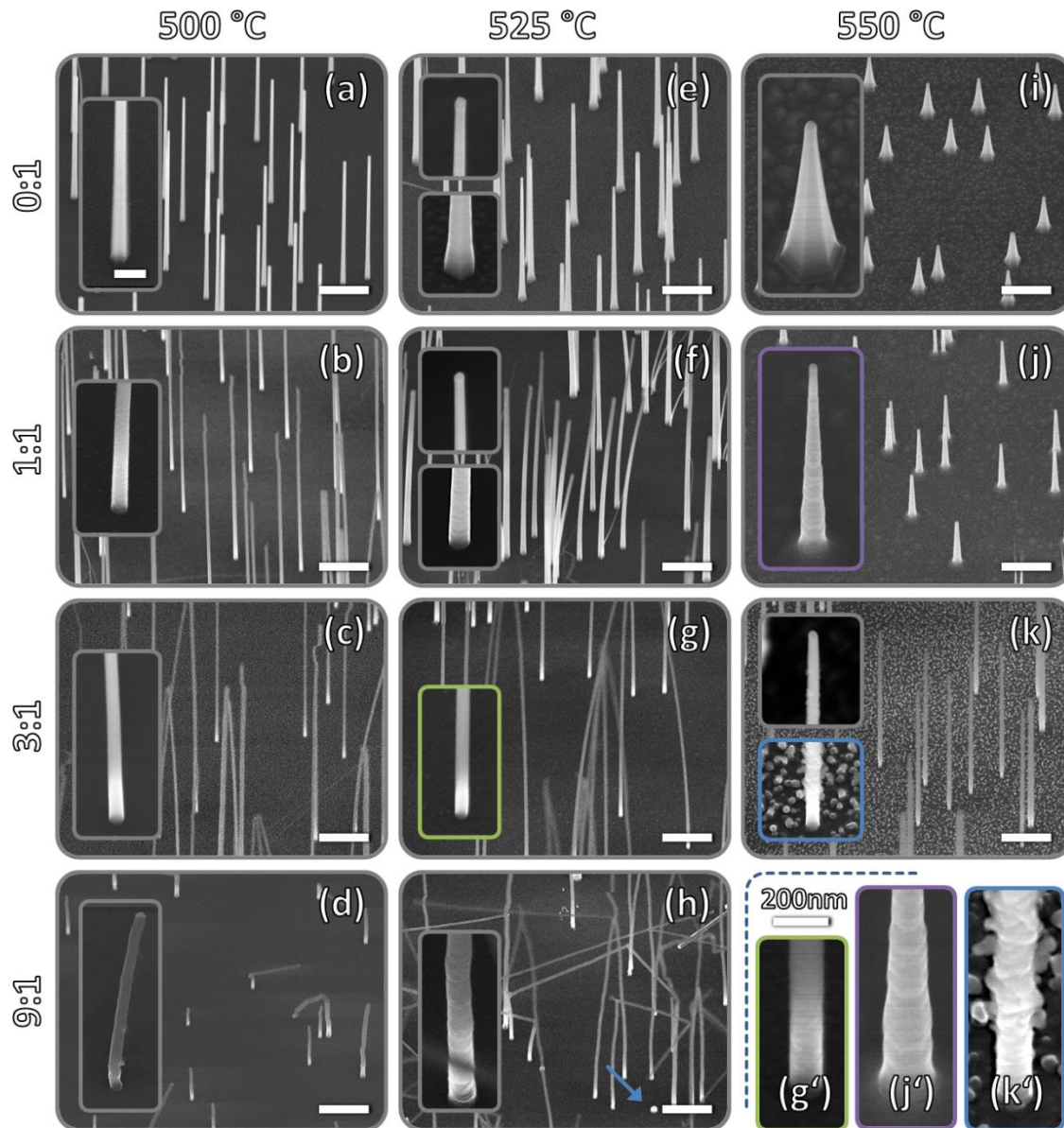


Abbildung 8.1: VLS-gewachsene GaP(N)-Nanodrähte auf GaP(111)B. Es wurden die Temperatur und das UDMH:TBP-Verhältnis von 0 bis 9 variiert. Die Wachstumsdauer betrug stets 16 min. Alle Übersichts- und Nahaufnahmen besitzen jeweils dieselbe Skalierung, wobei die Messbalken 2 μm bzw. 200 nm betragen (Verkipfung: 30°). In (a'), (f') und (k') sind vergrößerte Nahaufnahmen gezeigt für eine bessere Sichtbarkeit der Oberfläche. Die Proben wurden von K. Peh im Rahmen ihrer Masterarbeit präpariert.

Es ist wichtig zu bemerken, dass das Zusammenheften und Krümmen einiger Nanodrähte – sogenanntes „nanowire kissing“ – wie es in den Teilbildern b, c und g zu sehen ist, auf elektrostatische Anziehung während der REM-Untersuchung zurückgeht [324,325] und unmittelbar nach dem Nanodrahtwachstum nicht bestand. Ebenso treten teils an den Enden

freistehender Nanodrähte mit besonders hohem Aspektverhältnis (b und c) elektronenmikroskopisch bedingte Verzerrungen auf, die nicht der tatsächlichen Morphologie entsprechen. In den Aufnahmen ist zu sehen, dass für alle untersuchten Parameter, freistehende Nanodrähte entstanden sind, welche für einen großen Parameterbereich auch senkrecht und geradlinig in [111]B gewachsen sind. Weiter fällt auf, dass sowohl die Temperatur als auch die UDMH-Konzentration einen großen Einfluss auf die Nanodraht-Morphologie besitzt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Verringerung der Nanodrahtlänge bei zeitgleicher Verstärkung des VS-Wachstums einer (parasitären) Hülle, was sich in einem verstärkten Tapering äußert. Aus der konstanten Wachstumsdauer folgt, dass die axiale Wachstumsrate (WR) sinkt und die koaxiale mit der Temperatur steigt. Umgekehrt verhält es sich mit der UDMH-Konzentration: Eine Erhöhung bewirkt hier, dass die axiale WR zunimmt und die koaxiale abnimmt. Des Weiteren führen sehr hohe UMDH-Angebote von 9:1 zu instabilem Wachstum. Dies äußert sich in einem häufigen Wechsel der Wachstumsrichtung sowie einer starken Streuung der Länge und teils in einer völligen Unterdrückung des Nanodrahtwachstums (vgl. Pfeil in h). Bemerkenswert ist auch die Krümmung der Nanodrähte, die bei 525 °C und einem UMDH:TBP von 1:1 zu beobachten ist (Teilbild f). Im Gegensatz zum „nanowire kissing“ krümmen sich hier einander nahestehende Drähte voneinander weg und berühren einander nicht. Diese Beobachtung lässt sich nur über Gitterspannungen plausibel erklären: da Hülle und Kern über zwei verschiedene Wachstumsmodi entstehen (VS für die Hülle und VLS für den Kern), sind verschiedene Einbauraten von N in die jeweilige GaP-Matrix zu erwarten. Es resultieren Spannungen zwischen dem Kern und der Hülle, welche bei einer ungleichmäßig dicken Hülle, zu einer Krümmung der Nanodrähte führen. Somit ist die Krümmung dieser Nanodrähte als Beleg für N-Einbau zu werten, wobei jedoch keine Aussage über die Menge und Verteilung getroffen werden kann. Ein weiteres Merkmal vom Nanodraht-Wachstum mit UDMH stellt die Aufräumung der Oberfläche dar, die umso größer ausfällt je größer die Temperatur und das UDMH-Angebot sind (vgl. z. B. Teilbilder g', j' und k'). Bei 550 °C und einer Konzentration von 3:1 (Teilbild k und k'), wo die Oberfläche am rauesten ist, wird besonders deutlich, dass die Aufräumung von unten nach oben abnimmt und unmittelbar unterhalb des Au-Partikels ausbleibt. Das zeigt, dass dieser Effekt unmittelbar mit dem Hüllwachstum zusammenhängt. Ursache hierfür könnten Spannungen durch einen starken, möglicherweise auch inhomogenen Einbau von Stickstoff [326] in die Hülle sein.

Eine Auswertung der geometrischen Kenngrößen der Nanodrähte, wie sie in Abbildung 8.2 gezeigt ist, verdeutlicht die zuvor beschriebenen Tendenzen. Sowohl mit einer Erhöhung der Temperatur als auch mit einer Verringerung des UDMH-Angebots fällt die axiale Wachstumsrate (a) und die radiale Wachstumsrate steigt (b), was jeweils zu einer Reduktion des Taperingparameters (c) führt. Die Abnahme der axialen Wachstumsrate (WR) bei zeitgleicher Erhöhung der koaxialen WR mit der Temperatur ist ein weitverbreitetes Wachstumsphänomen [119,327–330], und lässt sich folgendermaßen erklären. Bei eher tiefen Temperaturen (≤ 500 °C) ist das VS-Wachstum kinetisch limitiert, während das VLS-Wachstum primär vom Massentransport der Wachstumsspezies abhängt. Bei Erhöhung der Temperatur wird die kinetische Barriere des VS-Wachstums verstärkt überwunden, so dass die koaxiale WR steigt. Da das VS- und das VLS-Wachstum um Material konkurrieren, bewirkt die Temperaturerhöhung eine zeitgleiche Erniedrigung der axialen WR. Dieser Effekt kann zusätzlich durch eine erhöhte Desorptionsrate und der damit einhergehenden Reduktion der Diffusionslänge verstärkt werden. Da TMGa bereits bei 450 °C vollständig zerlegt ist [146] und TMGa bei den verwendeten Parametern das Wachstum limitiert (vgl. Kapitel 5.3.2), sollte die Zerfallskinetik eine untergeordnete Rolle spielen.

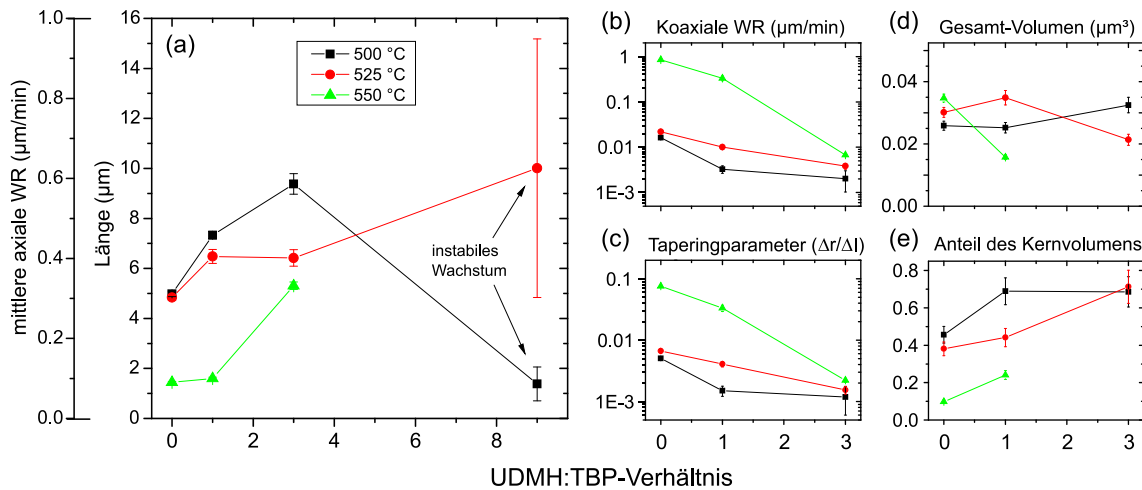


Abbildung 8.2: Geometrische Kenngrößen der Nanodrähte aus Abbildung 8.1 als Funktion der Temperatur und des Präkursorverhältnisses. Jeder Messpunkt stellt eine Mittelung von 10–20 Nanodrähten dar, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung bzw. die kombinierte Standardunsicherheit bei Fehlerfortpflanzung zeigen. (a) Länge und mittlere axiale Wachstumsrate ermittelt aus dem Quotienten von Länge und Wachstumsdauer; (b) koaxiale Wachstumsrate; (c) Taperingparameter, definiert als das Verhältnis von koaxialer und axialer WR; (d) Abschätzung des mittleren Volumens eines Nanodrahtes unter Annahme eines Kegelstumpfes (mit kreisrundem Querschnitt). Das Volumen der Nanodrähte, die bei 550 °C und 3:1 gewachsen wurde, ist wegen der gekörnten Oberfläche nicht sinnvoll ermittelbar. (e) Anteil des VLS-gewachsenen Kerns am gesamten Nanodrahtvolumen.

Die durch Zugabe von UDMH bewirkte Abnahme des Taperings wird im Folgenden näher behandelt. Diese geht ebenso auf eine Erniedrigung der koaxialen VS-Wachstumsrate bei zeitgleicher Erhöhung der axialen WR über den VLS-Mechanismus zurück. Dieses Verhalten wird auch bei der Zugabe von HCl-Gas [134,331] oder *tert*-Butylchlorid (TBCl) [332] während des Nanodrahtwachstums festgestellt. In beiden Fällen wird das VS-Wachstum an den Seitenfacetten durch die ätzende Wirkung der Chlor-Spezies [333–335] reduziert oder völlig unterdrückt. Zeitgleich nimmt die axiale WR (zumindest für geringe HCl bzw. TBCl-Konzentrationen) zu, was damit begründet wird, dass der Teil der Gruppe-III-Spezies, der bei Abwesenheit der Cl-Spezies zum VS-Wachstum beitragen würde, stattdessen zum VLS-Wachstum beisteuert – bei InP-Nanodrähten vermutlich in der Form von InCl [331]. Während in diesen Studien mit Erhöhung der Cl-Spezies stets eine Abnahme des Nanodraht-Volumens einhergeht [331,332], hängt das Volumen der hier untersuchten GaP(N)-Nanodrähte vergleichsweise gering von der UDMH-Konzentration ab und nimmt in manchen Fällen sogar mit Erhöhung der UDMH-Konzentration zu (Abbildung 8.2(d)). Aus diesem Grund ist eine ätzende Wirkung des UDMHs sehr unwahrscheinlich. Stattdessen könnten UDMH und dessen Fragmente das VS-Wachstum an den Seitenfacetten sterisch behindern. Viel spricht dafür, dass zwischen 500 °C und 550 °C eine große Menge an UDMH und dessen Fragmente als Adsorbate auf den Seitenfacetten vorliegen. Dazu gehören die unvollständige Zerlegung von UDMH, welche zwischen 500 °C und 550 °C nur zu rund 5 bis 30% abgeschlossen sein sollte [142–145]; die hohe Konzentration von UDMH in der Gasphase, die dem 10 bis 90-fachen der TMGa-Menge entspricht; und Experimente mit in-situ Spektroskopie an GaPN-Schichten, die darauf hinweisen, dass sich UDMH und dessen Fragmente nach dem Wachstum beim Abkühlen unter Temperaturen von 650 °C an der Oberfläche anlagern, während dies für TBP und dessen Fragmente nicht der Fall ist [336]. Diese Adsorbate hindern die Ga-Spezies daran, die Nanodrahtfacetten zu erreichen und dort zum VS-

Wachstum beizutragen. Stattdessen gelangen diese zum Au-Partikel, wo sie das VLS-Wachstum fördern. Dieses sollte deutlich weniger durch sterische Behinderung beeinflusst sein, da die Oberfläche des Au-Partikels etwa das 3-fache der Wachstumsfront (Grenzfläche zwischen Au-Partikel und Nanodraht) beträgt und über sie das „Einsammeln“ der Wachstumsspezies erfolgt. Zusätzlich könnte eine katalytische Wirkung von Au [120,121] die Pyrolyse von UDMH und dadurch den Abtransport der flüchtigeren Fragmente begünstigen.

8.1.2 μ -Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung des Stickstoffeinbaus und struktureller Eigenschaften kommt die μ -Raman-Spektroskopie zum Einsatz. Dazu wurden die Nanodrähte mechanisch (ohne Verwendung von Lösungsmitteln) auf Si- oder Glas-Substrate übertragen (vgl. Abbildung 8.3). Die Messungen wurden an einzelnen GaP(N)-Nanodrähten in Rückstreugeometrie an einem mikroskopischen Messplatz am Helmholtz-Zentrum Berlin unter Betreuung von Dr. K. Schwarzburg durchgeführt. Als Anregungsquelle dient ein Nd:YAG Laser mit 532 nm Wellenlänge. Die Anregungsleistung betrug 400 μ W. Die Fokussierung des Lasers mit einem 50 \times -Objektiv erlaubt eine sehr hohe Auflösung (der Durchmesser des Mess-Spots beträgt wenige hundert Nanometer).

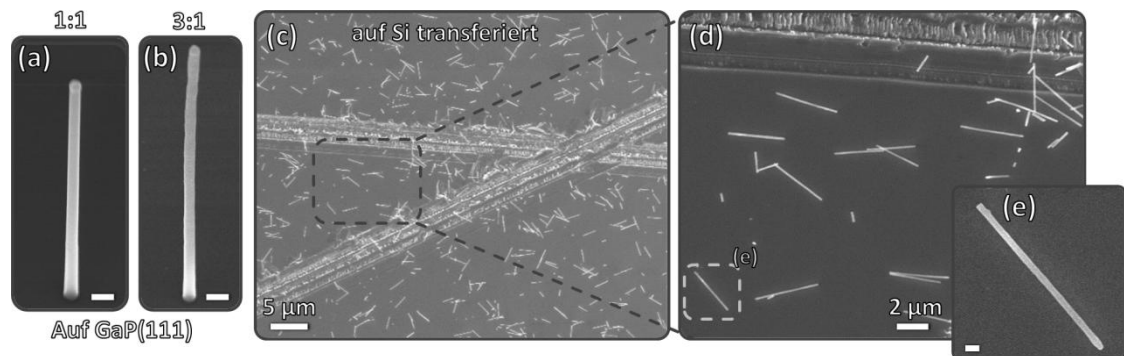


Abbildung 8.3: Für die spektroskopische Untersuchung verwendete VLS-gewachsene GaP(N)-Nanodrähte. (a) und (b) zeigen auf dem GaP(111)B befindliche Nanodrähte, präpariert mit verschiedenen UDMH:TBP-Verhältnissen, unter 30°-Verkipfung. (c-e) REM-Aufnahmen von einem mit Kratzern versehenem Si-Substrat mit rein-mechanisch transferierten Nanodrähten. Die Kratzer ermöglichen eine eindeutige Zuordnung von Nanodrähten für eine elektronenmikroskopische Untersuchung nach der optischen Charakterisierung. Unbeschriftete Messbalken betragen 200 nm.

Abbildung 8.4 zeigt repräsentative Spektren von GaP(N)-Nanodrähten mit einem mittleren Durchmesser von rund 100 nm, welche bei 500 °C unter Variation des UDMH:TBP-Verhältnisses präpariert wurden. Der im Vergleich zu Kapitel 8.2.1 große Durchmesser und die eher kurze Wachstumsdauer von 8 min gewährleisteten, dass parasitäres Hüllwachstum vernachlässigbar gering ausfällt, wie in vgl. Abbildung 8.3(a) und (b) zu sehen. Bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 3:1 beispielsweise, beträgt der Anteil der Hülle an der Querschnittsfläche in der Mitte des Drahtes (wo im Regelfall gemessen wurde) weniger als 3%. Als Referenz dient eine gitterangepasste $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ -Schicht auf Si(100) mit $x=2.1\%$ (mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt)²⁰. Alle Spektren wurden bzgl. der Intensität auf die longitudinal-optische (LO) Mode des GaP-Wirtskristalls normiert und hinsichtlich der spektralen Lage auf die LO-Mode des Si-Substrats angeglichen. Es wurde keine Abhängigkeit der Spektren von der Proben- bzw. Nanodrahtorientierung festgestellt.

²⁰ Die Probe wurde von O. Supplie präpariert und zur Verfügung gestellt. Das Wachstum fand bei 650 °C und einem TBP:UDMH-Verhältnis von rund 1 statt.

Alle Spektren weisen GaP-artige transversal optische Phononenmoden (TO_Γ) bei 365 cm^{-1} und longitudinal optische Phononenmoden (LO_Γ) bei $399 - 403\text{ cm}^{-1}$ auf, die auf Raman-Streuung an Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt) zurückgehen [337]. Weiter sind spektrale Komponenten nahe 387 cm^{-1} (X), bei 397 cm^{-1} (SO), um 500 cm^{-1} (NLVM) und die LO-Mode des Si-Substrats (LO^{Si}) bei 522 cm^{-1} zu sehen. Im Bereich $750 - 820\text{ cm}^{-1}$ befinden sich Raman-Moden zu Streuprozessen zweiter Ordnung (SORS, *engl.* Second Order Raman Scattering). Aus Referenzmessungen an Si geht hervor, dass der schmale Peak, der bei einigen Spektren knapp unterhalb 800 cm^{-1} vorliegt, nicht mit den Nanodrähten zusammenhängt, sondern entweder ein Messartefakt oder mit dem Si-Substrat verknüpft ist.

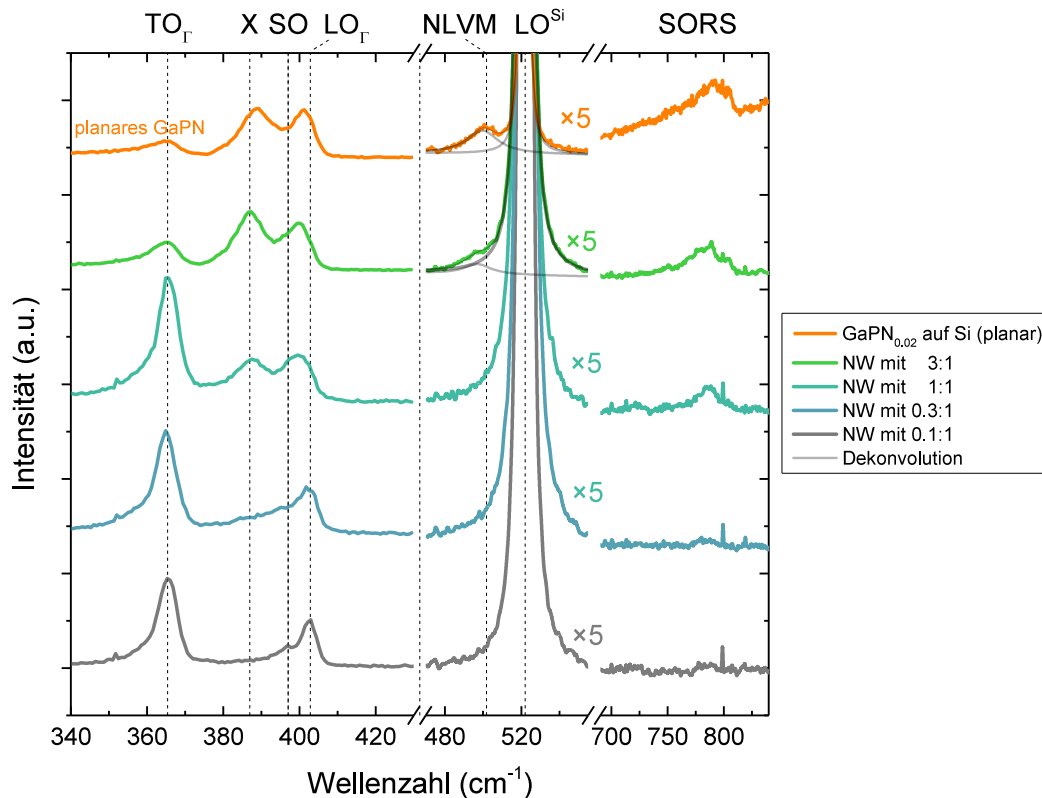


Abbildung 8.4: Raman-Spektren von Nanodrähten unterschiedlicher UDMH:TBP-Verhältnisse und einer auf Si-angepassten GaPN-Schicht als Referenz. Die Spektren sind auf die Intensität der LO-Mode normiert und für eine bessere Sichtbarkeit vertikal verschoben. Für die Dekonvolution kamen PseudoVoigt-Funktionen zum Einsatz.

Im Folgenden werden die Entstehung einzelner Moden und deren Entwicklung mit steigendem UDMH-Angebot behandelt. Die bei 397 cm^{-1} befindliche mit SO indizierte Mode ist nur bei Nanodrähten, welche bei geringen UDMH-Angeboten präpariert wurden, deutlich zu erkennen. Bei GaP-Wafer (hier nicht gezeigt aus Gründen nicht vollständig vergleichbarer Messbedingungen) bleibt diese aus und bei Proben mit großem UDMH-Angebot ist sie entweder nicht vorhanden oder von der X-Mode überlagert. Diese bei GaP-Nanostrukturen häufig beobachtete Mode lässt sich Oberflächen-aktivierten optischen Phononen (*engl.* surface optical phonon) zuordnen [338–340], welche ihren Ursprung in einer Oberflächenrauheit, Durchmessermodulation oder Oberflächendefekten haben können [320,338,341]. Da weder die Oberfläche rau erscheint noch der Durchmesser moduliert, erscheinen Oberflächendefekte als Ursache am wahrscheinlichsten [342].

Die als X bezeichnete Mode steigt mit Erhöhung der UDMH-Konzentration stetig an. Während sie bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 0.1:1 noch ausbleibt, ist sie bei 0.3:1 als breit-auslaufende Schulter des LO-Peaks ersichtlich und bei 3:1 der intensivste Peak. Sie ist eine für verdünnt-Stickstoff-haltiges GaP charakteristische Mode [74,343–345] und ist auch für N-Konzentrationen auf Dotierniveau ($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) detektierbar [343] – insbesondere bei Anregung mit 532 nm, wo ihre Resonanz maximal ist [74]. Ihr Auftreten wird über einen Bruch der Translationssymmetrie und der einhergehenden Relaxation der $q \approx 0$ -Auswahlregel erklärt [343,344]. Dadurch kann es auch zur Streuung an Phononen kommen, die sich am Rand der Brillouin-Zone befinden. Da die Energie dieser Mode sehr nahe am X-Punkt der LO-Phononenenergie ist, wird sie gemeinhin auch als LO(X) Mode bezeichnet. Die X-Mode ist auch bei GaAsP [346,347] und GaPBi [348] zu beobachten, wo ihr Auftreten ebenso mit dem Bruch der Translationssymmetrie begründet wird. Da bei allen hier untersuchten GaP-Nanodrähten ohne oder mit einem sehr geringen UMDH Angebot keine X-Mode zu beobachten ist, kann ein (unbeabsichtigter) Einbau von As aus der Reaktorumgebung in die Nanodrahtstrukturen ausgeschlossen werden.

Ebenso erscheint eine Dotierung mit C aus den metallorganischen Präkursoren als Hauptursache für das Auftreten der X-Mode (infolge einer Relaxation der Auswahlregeln) aufgrund folgender Beobachtungen sehr unwahrscheinlich:

(i) es sind keine Studien auffindbar, die aufzeigen, dass mit C-Einbau eine Mode bei 387 cm^{-1} entstehen würde; (ii) starke Dotierung von GaP-Nanostrukturen mit S ($\sim 1\%$) verursacht bei vergleichbaren Bedingungen keinen Peak bei 387 cm^{-1} , lediglich eine asymmetrische Verbreiterung der LO-Mode zu geringeren Ramanverschiebungen [349]; (iii) bei GaPN-Schichtstrukturen übersteigt die N-Konzentration die von C in einem weiten Parameterbereich um mehr als eine Größenordnung; dabei erscheint nicht UDMH, sondern der Ga-Präkursor, für den unbeabsichtigten C-Einbau zu sein [48] (iv) die lokale Schwingungsmode (LVM, *engl.* Local Vibrational Mode) von substitutionellen C in GaP (bei 605 cm^{-1}) [350,351] ist bei keiner der Proben zu erkennen, wohingegen die LVM des Stickstoffs (NLVM) bei $\sim 497 \text{ cm}^{-1}$ zumindest für Drähte mit UDMH:TBP = 3:1 vorhanden ist.

Damit lässt sich schlussfolgern, dass sich N ab UDMH:TBP $\geq 0.3:1$ in die Nanodrähte einbaut. Da von planarem GaPN bekannt ist, dass mit zunehmender N-Konzentration die Intensität von X relativ zu LO_r steigt (vgl. Abbildung 8.5(a) und [38,39,49,50].), lässt sich weiter schließen, dass die Stickstoff-Konzentration im Nanodraht mit Erhöhung der UDMH-Konzentration zunimmt. Jedoch ist aus Abbildung 8.5(a) auch ersichtlich, dass zum einen die Intensität der X-Mode stark von den Messbedingungen abhängt und zum anderen ein nicht-linearer Zusammenhang besteht. Aus diesem Grund sind über die X-Mode quantitative Aussagen nur relativ zu anderen Proben möglich, die bei denselben Bedingungen vermessen wurden.

Im Gegensatz zur X-Mode, erlaubt die als NLVM bezeichnete Komponente bei rund 500 cm^{-1} eine Quantifizierung der (substitutionellen) N-Konzentration. Sie ist bei der planaren Referenzprobe besonders ausgeprägt und bei Nanodrähten mit UMDH:TBP = 3:1 deutlich als Schulter zu erkennen. Bei geringeren UDMH-Angeboten hingegen bleibt sie aus. Die häufig auch als LO_2 bezeichnete Linie, geht auf eine lokale Schwingungsmode des Stickstoffs zurück [350,354]. Da sie auf Schwingungen von Ga–N-Bindungen beruht, tragen nur N-Atome die substitutionell eingebaut sind bei [351,353,354] – für interstitielle N-Atome, sind (wenn überhaupt) andere LVMs zu erwarten, da sich die Umgebung und deren Symmetrie von denen der substitutionell eingebauten Atome unterscheidet [355].

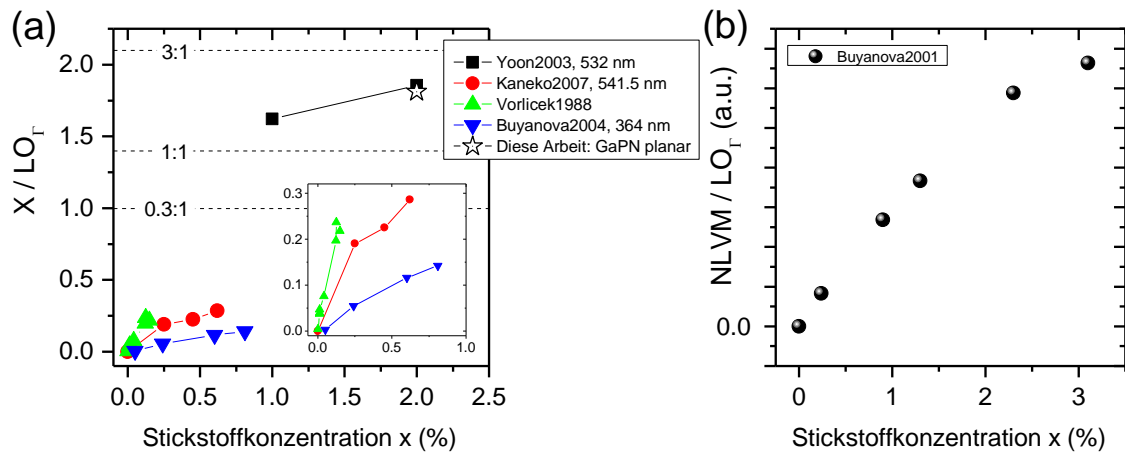


Abbildung 8.5: Intensitätsverhältnisse verschiedener Raman-Moden in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration. Die Daten wurden aus Spektren verschiedener Veröffentlichungen zu planarem GaPN [343,345,353,356] über Annäherung mit Pseudovoigt-Funktionen gewonnen. (a) zeigt das Flächenverhältnis zwischen X und LO_r für einen weiten Bereich an N-Konzentrationen bei verschiedenen Messbedingungen. Die entsprechende Anregungswellenlänge hat dabei einen großen Einfluss auf die Intensität der X-Mode [356]. In (b) ist der näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen der NLVM-Mode und dem Stickstoffgehalt zu sehen.

Buyanova et al. entdeckten einen Anstieg der LVM-Intensität mit Erhöhung der N-Konzentration [344]. Eine Auswertung der Flächenintensität ergibt, dass diese – bei der gegebenen Normierung auf die LO_r -Mode – bis $x \leq 2.1\%$ nahezu linear zunimmt (vgl. Abbildung 8.5(b)). Folglich lässt sich mit Hilfe der GaPN-Schicht bekannter N-Konzentration von $x = (2.1 \pm 0.1)\%$, welche unter denselben Bedingungen vermessen wurde wie die Nanodrähte, aus $NLVM/LO_r = 0.44 \pm 0.03$ für planares GaPN und dem $NLVM/LO_r$ eines Nanodrahtes dessen Konzentration substitutioneller N-Atome x ermitteln. Für Nanodrähte mit UDMH:TBP = 3, ergibt sich aus $NLVM/LO_r = 0.145 \pm 0.028$ $x_{3:1} = (0.7 \pm 0.2)\%$. Für Nanodrähte mit einem geringeren UDMH-Angebot, ist aus den Raman-Messungen kein substitutioneller N nachweisbar.

Es ist bemerkenswert, dass die X-Mode des Nanodrahtes mit UDMH:TBP = 3 intensiver ist als die der planaren Referenzprobe, die eine wesentlich höhere (substitutionelle) N-Konzentration besitzt. Wie oben beschrieben, ist die X-Mode zwar ein Maß für die Stickstoffkonzentration, jedoch kann über sie keine Aussage über die Art des Einbaus getroffen werden. Dies begründet sich darin, dass für substitutionell und interstitiell eingebauten Stickstoff zu erwarten ist, dass die Symmetrie des Gitters gleichermaßen gestört wird. Damit ist diese Beobachtung ein starkes Indiz dafür, dass sich beim Nanodrahtwachstum der Stickstoff im größeren Umfang interstitiell einbaut als es beim Schichtwachstum der Fall ist. Photolumineszenz-Messungen (Kapitel 8.1.3) an vergleichbaren Nanodrähten bestärken diese Schlussfolgerung.

Eine weitere Auffälligkeit ist die Verschiebung der LO_r -Mode zu geringeren Wellenzahlen mit steigender UDMH-Menge. Diese lässt sich über die Legierungsbildung und/oder Spannungen erklären [344]. Letztere könnten durch Fluktuationen der Stickstoffkonzentration zustande kommen, wie sie von Schichtstrukturen bekannt sind [326,357].

Des Weiteren ist mit zunehmender UDMH-Konzentration eine Zunahme der Intensität von Raman-Prozessen zweiter Ordnung (SORS) im Bereich $750\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ festzustellen. Dies ist erstaunlich, denn bei planarem GaPN ist das Gegenteil der Fall. Dort wird beobachtet, dass die SORS-Moden bei Erhöhung des N-Gehalts empfindlich an Intensität und Schärfe verlieren [344].

Dies ist begründet in der größeren Empfindlichkeit von Streuprozessen zweiter Ordnung auf Gitterverzerrung auf der Skala weniger Gitterkonstanten [344,358]. Als wahrscheinliche Ursache solcher Gitterverzerrungen kommen N-Cluster und verzerrte Bindungswinkel in Frage [344]. Letztere werden vermutet durch die „steife“ und kurze Ga–N-Bindung verursacht zu sein. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Gitterverzerrung in Nanodrähten mit zunehmender UDMH-Konzentration trotz erhöhten Stickstoffeinbaus abnimmt. Dies könnte mit einer Reduktion von Stapelfehlern durch das Angebot von UDMH zusammenhängen: von den reinen GaP-Nanodrähten ist aus XRD-Messungen (vgl. Kapitel A.4 im Anhang) und REM-Aufnahmen (Abbildung 6.2) bekannt, dass sie Stapelfehler enthalten. Diese verzerren das Gitter [134,359] und sind mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zufällig verteilt [360,361]. Die daraus resultierenden, fluktuierenden Gitterverzerrungen schwächen verstärkt Raman-Streuung zweiter Ordnung, während sie bei N-haltigen Nanodrähten weniger vorhanden sind und folglich weniger stark Streuprozesse dämpfen. Die Normierung der Spektren auf die Intensität der LO_T -Mode ist als Ursache im Übrigen ausgeschlossen, da vor der Normierung die LO_T -Intensität von N-haltigen Strukturen um das etwa 2- bis 3-fache größer ausfällt. Somit erscheint eine Zunahme der Phasenreinheit durch Zugabe von UDMH sehr wahrscheinlich. Diese Schlussfolgerung wird mittels TEM in Kapitel 8.1.4 bestätigt.

8.1.3 μ -Photolumineszenz-Spektroskopie

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wird die Photolumineszenz (PL) einzelner Nanodrähte bei Raumtemperatur untersucht. Dafür kommt derselbe Messaufbau mit denselben Parametern wie bei der Raman-Spektroskopie zum Einsatz.

Abbildung 8.6 zeigt repräsentative Spektren von auf Si (trocken) abgeschiedenen Nanodrähten mit einem Durchmesser von gut 100 nm mit variierendem UDMH-Angebot. Als Referenz dient die auf Si-gitterangepasste GaPN-Schicht mit 2.1% Stickstoff, welche auch im vorigen Kapitel Verwendung fand. Um sicherzustellen, dass die Nanodrähte sich im Fokus befanden und die Nanodrähte vergleichbare Durchmesser haben, wurden die bei 542–544 nm befindlichen Ramansignale mitaufgenommen. Die Spektren sind nicht skaliert, mit Ausnahme des Spektrums der GaPN-Schicht, dessen Intensität so angepasst wurde, dass die Ramansignale der Schicht und der Nanodrähte in etwa übereinstimmen.

Es ist zu sehen, dass die PL aller Nanodrähte marginal und stets intensitätsschwächer als die zugehörige Raman-Streuung ausfällt. Zwar steigt die Intensität der PL mit Zugabe von UMDH an und eine GaP-Hülle zur Passivierung führt zu einer weiteren Steigerung der PL, jedoch ist die Intensität selbst mit Passivierung um fast 2 Größenordnungen schwächer als bei der Schichtstruktur. Diese Beobachtung ist nicht ungewöhnlich, da Oberflächenrekombination bei Nanodrähten aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besonders kritisch ist und entsprechend bei Nanodrähten stärker die PL dämpft als es bei Volumenmaterial der Fall ist [362,363]. Darüber hinaus ist die PL von Nanodrähten mit UDMH:TBP = 3 einer relativ starken Streuung unterlegen – sowohl im Hinblick auf die Intensität als auch auf die spektrale Verteilung, was auf einen inhomogenen N-Einbau hinweist.

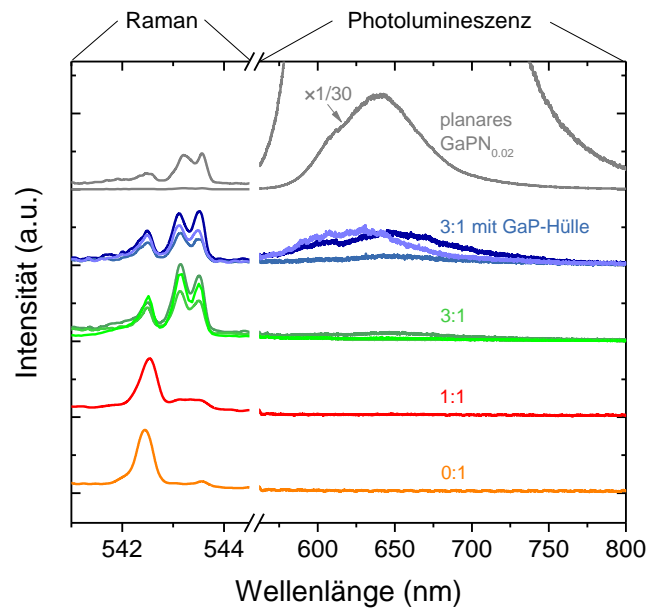


Abbildung 8.6: Bei RT gemessene Photolumineszenz von Nanodrähten unterschiedlicher UDMH:TBP-Verhältnisse und einer auf Si-angepassten GaPN-Schicht als Referenz. Sofern keine Streuung vorlag wurde ein repräsentatives Spektrum gewählt, andernfalls sind Spektren von 3 verschiedenen Nanodrähten gezeigt. Lediglich das Spektrum der GaPN-Schicht ist skaliert. Die Spektren sind für eine bessere Sichtbarkeit vertikal verschoben.

Darüber hinaus wirft die Lage des Maximums Fragen auf. Während das PL-Maximum der GaPN-Schicht mit rund 640 nm dort liegt wo man es für 2.1% Stickstoff nach dem BAC-Modell erwartet [57], ist dies bei Nanodrähten mit einem Verhältnis von UDMH:TBP = 3:1 nicht der Fall: laut Auswertung der Ramanspektren enthalten diese $(0.7 \pm 0.2)\%$ (substitutionellen) Stickstoff, wonach das Maximum laut dem BAC-Modell bei 594 ± 7 nm zu erwarten ist [57]. Tatsächlich liegt es jedoch zwischen 630 und 650 nm. Diese Diskrepanz wird im Kontext von GaP/GaPN Kern-Hülle-Nanodrähten in Kapitel 8.2.3 ausführlicher behandelt.

8.1.4 TEM und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)

Da sich die hochauflösende Röntgenbeugung als wenig geeignet erwies um Erkenntnisse über den Stickstoffeinbau und die Kristallstruktur der Nanodrähte zu gewinnen (vgl. Kapitel A.4 im Anhang), wurde TEM zur Kristallstrukturanalyse angewandt. Darüber hinaus wurde Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) als komplementäre Methode eingesetzt, um den Stickstoffeinbau zu bestätigen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Nanodrähte, welche jeweils bei 500 °C gewachsen wurden. Bei Probe 1A wurde beim Wachstum kein UDMH angeboten, bei Probe 1C betrug das UDMH:TBP-Verhältnis 3:1. Es sind dieselben Probe wie in Abbildung 8.1(a) bzw. (c) gezeigt. Für die Untersuchung wurden die Nanodrähte reinmechanisch auf TEM-Netzchen mit löchrigem Kohlenstofffilm übertragen. Die Untersuchung wurde von Dr. M. Wu vom Lehrstuhl Mikro- und Nanostrukturforschung an der FAU Erlangen-Nürnberg an einem ThermoScientific Titan³ Themis bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

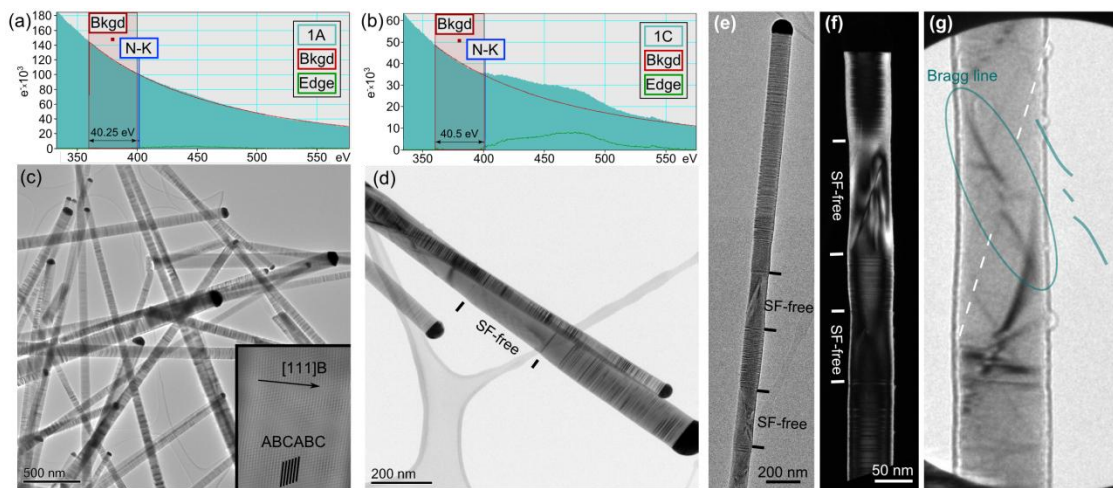


Abbildung 8.7: TEM- und EELS-Analyse von Nanodrähten, welche ohne UDMH (Probe 1A) und mit einem UDMH:TBP-Verhältnis von 3:1 (Probe 1C) präpariert wurden. EELS-Spektren von Probe 1A (a) und Probe 1C (b) zeigen deutliche Unterschiede in der N-Konzentration. TEM-Übersichtsaufnahmen mehrerer Nanodrähte geben eine Vielzahl an Stapelfehler in Probe 1A (c) und Probe 1C (d) zu erkennen. Das Inset in (c) zeigt eine Fourier-gefilterte HR-TEM Aufnahme, in der die ABCABC-Stapelfolge, d. h. die Zinkblende-Struktur, ersichtlich wird. Hellfeld- (e) und Dunkelfeldaufnahmen (f) von Probe 1C geben das starke Spannungsfeld, das durch die diagonal verlaufende Versetzungslinie verursacht wird, zu erkennen. Stapelfehler-freie Bereiche sind gekennzeichnet. (g) Der Verlauf der Bragg-Linie (in Türkis hervorgehoben) in der konvergenten Elektronenbeugungsaufnahme bestätigt, dass es sich um Versetzungslinien handelt.

Abbildung 8.7 fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Aus den EELS-Spektren geht der Einbau von Stickstoff bei Nutzung von UDMH eindeutig hervor. So werden bei Probe 1C inelastische Streuprozesse oberhalb von 400 eV, die auf Stickstoffatome zurückgehen [364], detektiert, welche hingegen bei Probe 1A kaum festzustellen sind (vgl. Abbildung 8.7(a) und (b)). Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte an Hand von hochauflösenden TEM-Aufnahmen. Da die Nanodrähte zufällig orientiert sind, bedarf es hierbei etwas Glück Nanodrähte zu finden, die nahe der $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse orientiert sind. Das Inset aus Abbildung 8.7(c) zeigt eine Fourier-gefilterte Aufnahme, eines Nanodrahts von Probe 1A, der nur wenige Grad zur $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse fehlorientiert ist. Aus diesem geht hervor, dass der Nanodraht vorwiegend die ABCABC-Stapelfolge aufweist, und folglich die ZB-Struktur besitzt. Dasselbe gilt für Probe 1C (hier nicht gezeigt). Beide Proben besitzen eine eher hohe Dichte an Stapelfehlern, welche rund $150 - 200 \mu\text{m}^{-1}$ beträgt. Bemerkenswerterweise werden in Probe 1C häufig Segmente beobachtet, welche völlig frei von Stapelfehlern sind und typischerweise 150 – 300 nm messen. Diese sind dafür verantwortlich, dass die Stapelfehlerdichte bei Probe 1C insgesamt niedriger ausfällt als bei Probe 1A.

Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen geben ein starkes Spannungsfeld in diesen Segmenten zu erkennen, welches von Versetzungen verursacht wird (vgl. Abbildung 8.7(e) und (f)). Diese verlaufen diagonal von einem Ende der stapelfehlerfreien Region zum anderen Ende. Zur Bestätigung, dass es sich tatsächlich um Versetzungen handelt, wurde weitwinklige konvergente Elektronenbeugung (LACBED, *engl.* Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction) angewandt. Im zugehörigen Beugungsbild in Abbildung 8.7(g) ist zu sehen, dass die Bragg-Linie (gekennzeichnet in Türkis) am Kreuzungspunkt mit dem Liniendefekt (gestrichelte Linie) aufgespalten und verzerrt wird. Dies belegt, dass es sich tatsächlich um eine Versetzungslinie

handelt, da im Falle eines planaren Defekts wie bspw. einer Zwillingssebene es lediglich zu einer Verschiebung der Bragg-Linie kommen würde [365]. Aus dem Neigungswinkel der Versetzungslinie und den Hellfeld-Aufnahmen in Verbindung mit dem $\vec{g} \cdot \vec{b}$ -Kriterium folgt, dass es sich um eine gemischte Versetzung mit Stufen- und Schraubencharakter handelt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Versetzung bereits während des Nanodrahtwachstums, und nicht erst danach durch hohe mechanische Belastung beim Transferieren auf das TEM-Netzchen gebildet hat. Dafür spricht zum einen, dass der Durchmesser der stapelfehlerfreien Segmente etwas geringer ausfällt als in der Umgebung; zum anderen werden die Versetzungen von Stapelfehlern begrenzt, von welchen bekannt ist, dass sie ausschließlich beim Wachstum entstehen. Für die Entstehung der Versetzung während des Wachstums, sind höchstwahrscheinlich hohe lokale Spannungsfelder verantwortlich, die durch den Einbau von Stickstoff und der großen Diskrepanz der Bindungslänge von Ga–N und Ga–P verursacht sind.

Eine wahrscheinliche Erklärung für die Abwesenheit von Stapelfehlern durch das Vorhandensein der Versetzung wird im Folgenden gegeben. Es ist bekannt (vgl. Kapitel 2.3), dass das VLS-Wachstum normalerweise über ein Lage-für-Lage-Wachstum von statten geht, bei welchem 2D-Keime darüber entscheiden, ob die nächste Lage die korrekte Stapelfolge fortführt (ZB-Keim) oder einen Stapelfehler bildet (WZ-Keim). Bei Au-katalysiertem Wachstum, formen sich Nuklei unter den meisten Bedingungen an der Dreiphasengrenze [84]. In diesem Fall sind die Nukleationsbarrieren für ZB- und WZ-Keime vergleichbar groß, so dass zahlreiche Stapelfehler entstehen, wie es auch hier bei den hier untersuchten Nanodrähten beobachtet wird. Mit dem Vorhandensein einer Versetzung wird der Wachstumsmechanismus signifikant abgewandelt, was zu einem bevorzugten Einbau von Material in der Nähe des Versetzungskerns führt. Hierbei müssen die zwei Anteile der Versetzung beachtet werden. Der Schraubencharakter führt zu hervorstehenden Atomen (aus der flachen {111}-Oberfläche), die als bevorzugte Einbauorte für Atome aus der Flüssig- in die Festphase wirken (vgl. Refs. [366,367]). Die spiralenförmige Anordnung der Atome entlang der Versetzungslinie bestimmt die Stapelfolge, welche zuvor bei der Versetzungsnukleation festgelegt wurde. Erst wenn die Versetzung herausgewachsen ist, sind Stapelfehler erneut möglich. Die Stufenkomponente erklärt den Verlauf der Versetzung. Diese ruft ein kompressives Spannungsfeld an der Oberflächen-nahen Seite und ein tensiles an der Kern-nahen Seite bei ihrer Nukleation hervor. Dies führt zu einer Kraft, die die Versetzung während des Wachstums zunächst zur Mitte und später zur anderen Seite des Nanodrahts zerrt. Der geradlinige Verlauf ist eine Folge der Versetzungs-Linienspannung.

8.2 Wachstum von GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähten

Ein alternativer Ansatz zur Erzeugung von verdünnt-Stickstoff-haltigen Nanodrahtstrukturen wird im folgenden Kapitel vorgestellt. Bei diesem werden GaPN-Hüllen um VLS-gewachsene GaP-Nanodrähte gewachsen. Da das Wachstum der GaPN-Hülle über das VS-Wachstum erfolgt und bei höheren Temperaturen als das VLS-Wachstum stattfindet, sind wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Stickstoffeinbaus gegenüber VLS-gewachsenen GaPN-Nanodrähten wahrscheinlich.

8.2.1 Nanodrahtmorphologie und Kristallstruktur

Das Wachstum des GaP-Nanodrahtkerns erfolgte mit denselben Parametern wie in Kapitel 5.3.1, Abbildung 5.9(c), welche überwiegend geradlinige Nanodrähte mit zeitgleich geringem Tapering ermöglichen: 500 °C, $\chi_{\text{TMGa}} = 6.3 \times 10^{-5}$, TBP/III = 10. Das Wachstum der GaP(N)-Hülle fand bei 625 °C mit denselben TMGa und TBP-Flüssen statt, wobei die Menge von UDMH mit UDMH:TBP

Verhältnissen zwischen 0 und 4 variiert wurde. Wenn nicht anders angegeben, wurden 100 nm große Au-Partikel und Wachstumsdauern von 10 Minuten für den Kern und 3 Minuten für die Hülle verwendet. Bei manchen Nanodrähten wurde eine zusätzliche äußere GaP-Hülle für 1 Minute gewachsen, die eine Passivierung zur Steigerung der PL ermöglichen soll.

Abbildung 8.8 zeigt repräsentative REM-Aufnahmen von Nanodrahtstrukturen, die mit den oben genannten Parametern gewachsen wurden. Dabei kamen zwei verschiedene Substrate zum Einsatz: GaP(111)B und GaP/Si(111)-Heterosubstrate mit geringer Zwillingsdichte (~ 5 vol%).²¹ Bei beiden Substraten besitzen die Nanodrähte eine homogene Länge (von rund 4 μm) und sind – abgesehen von wenigen Ausnahmen – senkrecht zur Substratoberfläche in [111]B-Richtung gewachsen. Diese Ausnahmen bestehen im Fall von GaP(111) ausschließlich in Nanodrähten, die nach senkrechter Nukleation im späteren Verlauf abknicken ($\sim 3\%$). Beim Wachstum auf GaP/Si kommen die in Kapitel 6 ausführlich behandelten Wachstumsphänomene hinzu, welche allesamt auf Rotationsdomänen zurückgehen und wie das Abknicken von Nanodrähten in keiner Weise mit dem Wachstum der GaP(N)-Hülle verknüpft sind: Au-Partikel ohne Nanodraht ($< 0,2\%$), anfangs horizontales Wachstum (kaum festzustellen) und diagonale Nanodrähte ($< 2\%$).

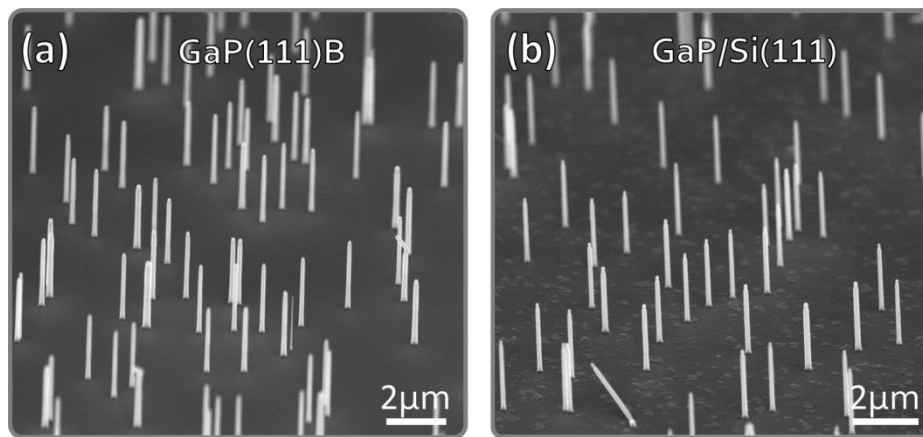


Abbildung 8.8: Übersichtsaufnahmen von GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähten präpariert auf (a) GaP(111)B und (b) GaP/Si(111)-Heterosubstraten. Der Neigungswinkel beträgt 45° .

Im Folgenden wird die Morphologie der Kern-Mantel-Nanodrähte und deren Abhängigkeit vom UDMH-Angebot beschrieben. Während in Übersichtsaufnahmen wie in Abbildung 8.8 keine Unterschiede für verschiedene UDMH Angebote auszumachen sind, werden in Nahaufnahmen gewisse Unterschiede ersichtlich. Abbildung 8.9(a) zeigt einen leicht-getaperten GaP-Nanodraht vor dem Wachstum einer Hülle. Dieser besitzt nahe dem Sockel einen hexagonalen Querschnitt mit {112}-Facetten, bei welchem gegenüberliegende Facetten einen Abstand von ca. 140 nm haben. Unterhalb des Au-Partikels hingegen ist der Querschnitt nahezu kreisrund mit einem Durchmesser von rund 100 nm. Mit Wachstum einer Hülle nimmt der Durchmesser, wie in (b–d) ersichtlich, je nach Nanodraht und Ort auf 180–220 nm zu. Demzufolge beträgt die Dicke der Hülle ist etwa 40 bis 50 nm. Aus dem spitzzulaufenden Bereich unmittelbar unterhalb des Au-Partikels geht hervor, dass das VLS-Wachstum nicht völlig unterdrückt war und eine Längenzunahme von 0.3 μm bewirkt hat.

²¹ Die GaP/Si(111) Hetero-Substrate wurden von C. Koppka präpariert und zur Verfügung gestellt.

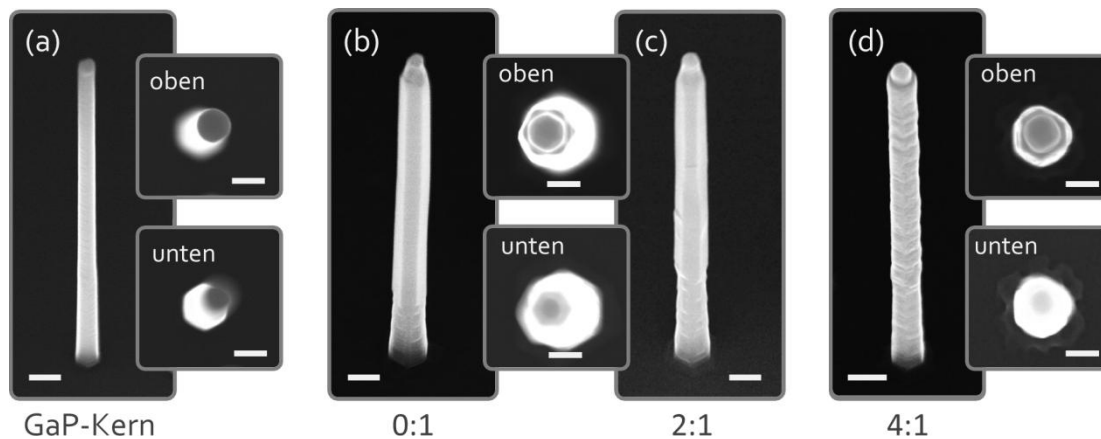


Abbildung 8.9: Nahaufnahmen verschiedener GaP(N)-basierter Nanodrahtstrukturen. (a) GaP-Nanodraht ohne Hülle; (b-d) GaP/GaP(N) Kern-Mantel-Nanodrähte mit verschiedenen UDMH:TBP Verhältnissen während des Mantelwachstums, die von 0 bis 4 reichen. Die Aufnahmen erfolgten bei einem Neigungswinkel von 30° und in Draufsicht mit verschiedenen Fokuseinstellungen: bei „oben“ lag der Fokus beim Au-Partikel, während er bei „unten“ nahe der Substratoberfläche war. Da sich die Draufsichten von aus (b) und (c) qualitativ nicht unterscheiden, sind nur die von (c) gezeigt. Die Probenausrichtung ist stets die gleiche. Die Messbalken betragen 200 nm.

Des Weiteren besitzen die Kern-Mantel-Nanodrähte eine auffällige Facettierung. Sowohl reine GaP-Nanodrähte (b) als auch GaPN-Nanodrähten mit mittlerem UDMH:TBP-Verhältnis von beispielsweise 2:1 (c) sind gekennzeichnet von glatten, ausgeprägten $\{110\}$ -Facetten im oberen Teil; der untere Bereich hingegen bildet bevorzugt $\{112\}$ -Facetten mit einer vergleichsweise rauen Oberfläche aus. Während für UDMH:TBP = 3:1 noch dieselbe Morphologie beobachtet wird (hier nicht gezeigt), bewirkt eine Erhöhung auf 4:1 eine wesentliche Änderung der Oberflächenmorphologie. Diese ist gekennzeichnet von einer hohen Rauheit und einer Ausprägung von vorwiegend $\{112\}$ -Facetten über die ganze Länge des Drahtes. Ursache hierfür könnten starke Spannungen durch den erhöhten, möglicherweise auch inhomogenen Einbau von Stickstoff [326] in die Hülle sein.

Zur Überprüfung der Facetten-Zuordnung und, um auszuschließen, dass die in (b) und (c) gezeigte Erscheinung von einer etwaigen Rotation des Gitters um 30° herrührt, wurde TEM an Querschnitten aus dem unteren und oberen Teil vergleichbarer Nanodrähte (UDMH:TBP = 2) durchgeführt.²² Aus dem Vergleich der Fourier-Transformierten (FFT) der hochauflösenden (HR) Aufnahmen (Abbildung 8.10(d') und (d'')), deren Reflexe dieselbe Orientierung besitzen, geht eindeutig hervor, dass das Gitter keine 30° Drehung aufweist und die Facetten korrekt zugeordnet wurden. Die geringere Schärfe der FFT aus dem oberen Bereich (d') geht auf die geringere Qualität deren zugrundeliegenden HR-Aufnahme zurück, die u. a. auf der nicht-optimalen Ausrichtung der Lamelle beruht. Darüber hinaus ermöglichen die TEM-Aufnahmen des gesamten Querschnitts in (b) und (c) eine genauere Untersuchung der Facettenausprägung als es mittels REM möglich ist. Es ist zu sehen, dass im oberen Bereich des Nanodrahts tatsächlich nur $\{110\}$ -Facetten vorhanden sind, während im unteren Bereich neben den dominierenden $\{112\}$ -Facetten auch $\{110\}$ -Facetten vorliegen. Ein Materialkontrast zwischen dem GaP-Kern und dem GaPN-Mantel ist nicht zu erkennen, was zum einen in der (zu erwartenden) geringen N-Konzentration und zum anderen im eher geringen Masseunterschied

²² Die TEM-Lamellenwurde von Diana Roßberg mittels FIB präpariert. Für die TEM-Untersuchung war Dr. Thomas Kupps verantwortlich.

von P und N begründet ist. Ebenso unterscheiden sich hochauflösende Aufnahmen im Mantel (Abbildung 8.10(d)) nicht von solchen im Zentrum (nicht gezeigt): stets sind $\{111\}$ -Ebenen ohne ersichtliche Defekte zu beobachten. Folglich wachsen sowohl der GaPN- als auch der äußere GaP-Mantel epitaktisch auf, so wie es beim Wachstum von Kern-Mantel-Strukturen zu erwarten ist [368].

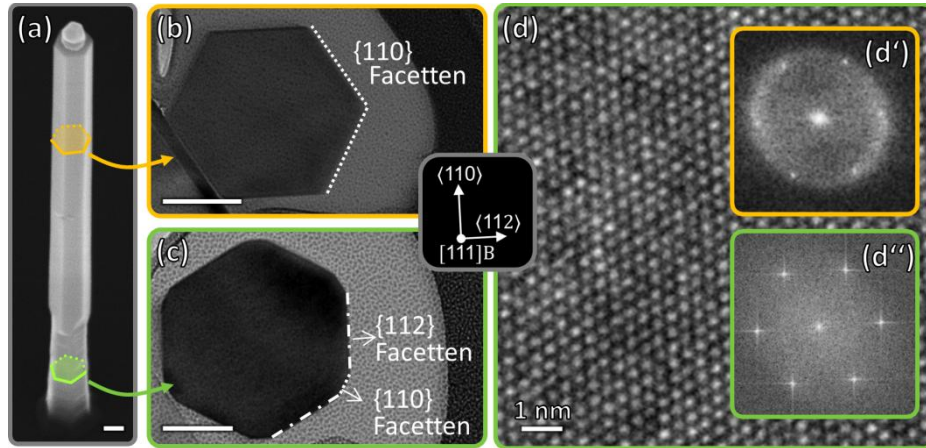


Abbildung 8.10: Untersuchung der Facettierung und Kristallorientierung von GaP/GaPN/GaP Kern-Doppelmantel Nanodrähten mit UDMH:TBP = 2:1; das Wachstum unterscheidet sich vom Nanodraht aus Abbildung 8.9(c) nur in der äußeren GaP-Hülle deren Wachstumsdauer 1 min betrug. (a) REM-Aufnahme eines Nanodrahtes auf dem GaP(111)B-Wachstumssubstrat unter 30°-Verkipfung. (b) und (c) zeigen TEM-Aufnahmen von Querschnitten längs der $[111]$ -Wachstumsrichtung aus dem oberen bzw. unteren Bereich. Für die Präparation der TEM-Lamellen wurden die Nanodrähte auf Si transferiert und in C und Pt eingebettet. Dabei lagen die Nanodrähte stets mit einer $\{110\}$ auf dem Si-Substrat auf. Folglich ist die Kristallorientierung von (b) und (c) dieselbe, obwohl es sich um zwei Nanodrähte handelt. (d) Hochauflösende Aufnahme im Mantel des unteren Bereichs mit der zugehörigen FFT (d'). (d') zeigt die FFT einer hochauflösenden Aufnahme des oberen Bereichs. Wenn nicht anders erwähnt betragen die Messbalken 100 nm.

Um die besondere Art der Facettenausprägungen zu verstehen, wurde TEM an axialen Querschnitten (d. h. längs der Nanodrahtlängsachse) des selben Nanodrahttyps wie in Abbildung 8.10 durchgeführt.²³ Die Blickrichtung entlang der $[1-10]$ -Zonenachse gestattet es hierbei die Kristallstruktur zu analysieren. Abbildung 8.11(a) zeigt eine Dunkelfeld Aufnahme des gesamten Nanodrahts, wobei ein $\{022\}$ -Reflex abgebildet wird. Entsprechend gibt der helle Kontrast die ZB-Struktur einer bestimmten Orientierung wieder. Es sind signifikante Unterschiede in der Art des Kontrasts zwischen dem oberen und dem unteren Nanodrahtteil zu sehen (welche nicht der langreichweitigen Krümmung der Lamelle geschuldet sind). Während der obere Teil (b) einen gestreiften Kontrast aufweist, ist er gesprenkelt für den unteren Teil (c). Dies ist ein starker Hinweis auf strukturelle Unterschiede, welche sich in HR-TEM-Aufnahmen der jeweiligen Positionen bestätigen. HR-TEM innerhalb des oberen Teils (d) ergibt, dass der Nanodraht dort eine reine ZB-Struktur mit wenigen Stapelfehlern besitzt. Im Gegensatz dazu weist der untere Teil eine ZB-Struktur mit einer weitaus höheren Stapelfehlerdichte auf (e). Der Bereich unmittelbar oberhalb des Substrats (knapp 30 nm hoch) ist hingegen komplett frei von Stapelfehlern. Da die unterschiedliche Facetten-Ausprägung perfekt mit der verschiedenen hohen

²³ Die TEM-Lamellen wurde von Dominik Flock mittels FIB präpariert. Für die TEM-Untersuchung war Dr. Beatriz Galiana Blanco an der Universität Carlos III de Madrid verantwortlich.

Stapelfehlerdichte korreliert, lässt sich schließen, dass die bevorzugte Art der Facettierung von der Stapelfehlerdichte abhängt. Zudem hängt die Facettenausprägung nicht von der Wachstumsdauer und Dicke der Hülle ab (hier nicht gezeigt). Folglich ist die Facettenbildung ein energetisch getriebener Prozess. Es ist bekannt, dass bei hohen Temperaturen (über 600 °C) {110}-Facetten begünstigt sind [108,369], was eine Folge der höheren spezifischen Oberflächenenergie von {112}-Facetten im Vergleich zu {110}-Facetten ist [108,109] (vgl. auch Kapitel 2.3.3). Von VLS-gewachsenen Nanodrähten ist bekannt, dass deren {112}-Facetten zu Mikrofacetten neigen – mit {111}-, {100}- und {113}-Facetten als Konstituenten [108]. Innerhalb dieser besitzen {111}-Facetten die niedrigste Energie, jedoch sind {100}- und {113}-Facetten aus geometrischen Gründen koexistent [108]. Dieses Erfordernis fehlt, wenn Zwillings Ebenen (Stapelfehler) vorhanden sind, so dass (niedrigenergetische) {111}-Facetten allein {112}-Facetten nachformen können [36,37]. In Analogie dazu lässt sich für das VS-Hüllenwachstum argumentieren, dass mikrofacetten {112}-Facetten energetisch günstiger als {110}-Facetten sein können, wenn ausreichend Stapelfehler für eine ausschließliche Bildung von {111}-Facetten vorhanden sind (vgl. Abbildung 2.9(d)): Unter Berücksichtigung der 19°-Neigung der {111}-Facetten bzgl. der {112}-Facetten lässt sich eine effektive Oberflächenenergie von $\gamma_{112,\mu\text{-facetten}} = \gamma_{111,\text{eff}} = \cos^{-1}(19^\circ) \times 1.69 \text{ Jm}^{-2} = 1.79 \text{ Jm}^{-2}$ für GaP errechnen [109]. Dieser Wert ist wesentlich niedriger als der Wert von {110}-Facetten mit 2.06 Jm^{-2} [109]. Folglich sind mikrofacetten {112}-Facetten begünstigt, wenn die Stapelfehlerdichte hoch genug ist. Tatsächlich lässt sich die Mikrofacettenbildung in den TEM-Daten zum Teil beobachten (vgl. Abbildung 8.11(e)).

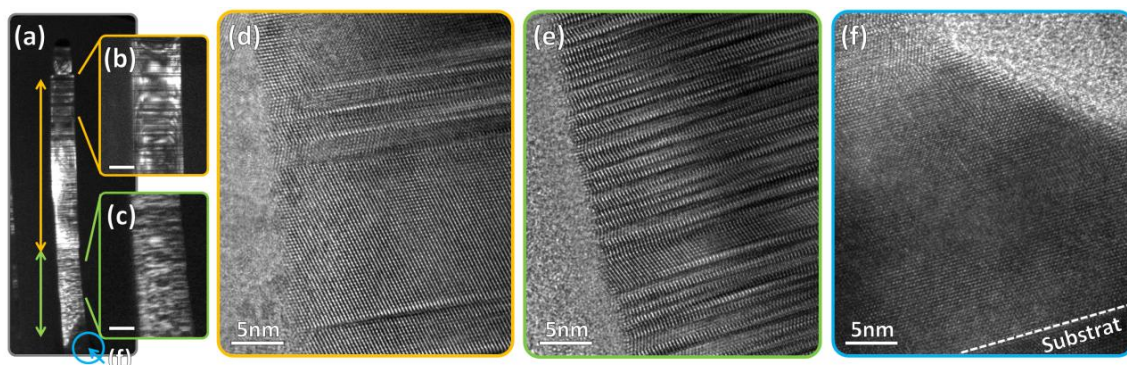


Abbildung 8.11: TEM-Untersuchung eines Querschnitts längs der Nanodrahthauptachse eines GaP/GaPN/GaP Kern-Doppelmantel-Nanodrahtes entlang der [1-10]-Zonenachse. Der untersuchte Nanodraht gleicht jenen aus Abbildung 8.10. (a) enthält eine Dunkelfeld-Aufnahme des 220-Reflexes. Die Insetts zeigen zugehörige Nahaufnahmen des oberen Teils (b) und des unteren Teils (c). HR-TEM-Aufnahmen des oberen Teils (d), des unteren Teils (e) und unmittelbar am Substrat (f), geben verschieden hohe Stapelfehlerdichten in der ZB-Struktur zu erkennen.

Die unterschiedlich hohen Stapelfehlerdichten wiederum sind mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Folge verschieden hoher Übersättigungen während des VLS-Wachstums des GaP-Kerns. Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, führen niedrige Übersättigungen zu ZB und höhere Übersättigungen zu einer Zunahme der Stapelfehlerdichte oder gar zu WZ. Zu Beginn des Wachstums ist der Au-Keim nur leicht mit III-V-Material übersättigt, so dass phasenreine ZB entsteht [102], was auch hier in den ersten 30 Nanometern des Nanodrahts beobachtet wird (vgl. Abbildung 8.11(f)). Mit Fortschreiten des Wachstums nimmt die Übersättigung mit III-V-Material zu bis eine dynamische Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Hier äußert sich dies in einer Zunahme der Stapelfehlerdichte (vgl. Abbildung 8.11(e)). Mit weiterer Zunahme der Länge sinkt offenbar wieder die Übersättigung (vgl. Abbildung 8.11(d)) – andernfalls würde die Stapelfehlerdichte

nicht abnehmen, sondern sich die WZ-Struktur bilden. Der Grund hierfür könnte in einer Abnahme der P-Konzentration im Au-Partikel liegen. Eine Abnahme der Ga-Konzentration lässt sich zumindest ausschließen, da in diesem Fall die axiale WR mit der Länge abnehmen müsste – was aber für die gewählten (Gruppe-III-limitierten) Wachstumsbedingungen mit 500 °C und $V/III = 10$ nicht der Fall ist (vgl. Abbildung 5.10(b)). Somit erscheint es wahrscheinlich, dass die Diffusionslänge der P-Spezies (TBP-Fragmente) größer ist als die der Ga-Spezies und in etwa der Länge des {112}-facettierten Bereichs entspricht (ca. 1 μm) (vgl. Kapitel 5.3.2).

Der folgende Abschnitt befasst sich mit einer Analyse der Fourier-Transformierten der HRTEM-Aufnahmen. Da der Nanodraht eine äußere GaP-Hülle besitzt, überlappen GaP und GaPN nahe der Kante – zumindest für den oberen Nanodrahtteil, in welchem die GaPN/GaP-Grenzfläche eine {110}-Ebene darstellt und entsprechend zur [1-10]-Blickrichtung geneigt ist (vgl. Abbildung 8.12(a)). Dies spiegelt sich in FFTs von HRTEM-Aufnahmen nahe dem Rand wie in Abbildung 8.12(b) in Form mehrerer Reflexe wieder. Eine korrekte Zuordnung der GaP- und GaPN-Reflexe ist möglich, da sich die {-1-1-1}/{111}-Paare sowohl in ihrer Distanz als auch in ihrer Orientierung voneinander unterscheiden. Der Rotationswinkel von rund 3.4° ist wahrscheinlich auf eine Relaxation während der Lamellenpräparation zurückzuführen und ist die Ursache für den etwas undefinierten Verlauf der Stapelfehler in den HRTEM-Aufnahmen. Bei Betrachtung des GaP-Kerns, fehlen hingegen die GaPN-Reflexe – wie es für eine TEM-Lamelle zu erwarten ist, die aus dem Zentrum des Nanodrahtes geschnitten wurde.

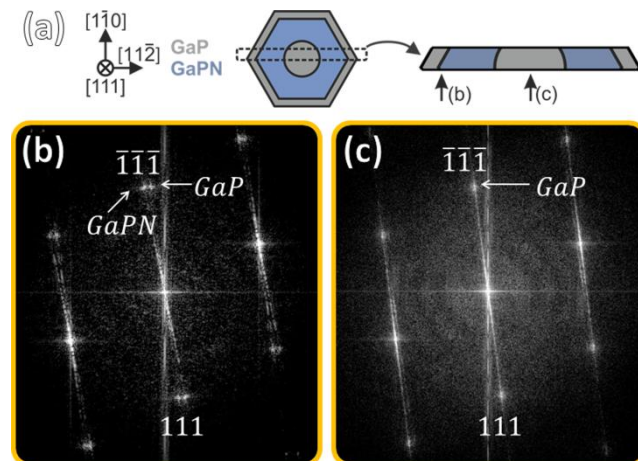


Abbildung 8.12: (a) Aufbau der TEM-Lamelle im oberen Nanodrahtbereich. (b) Fourier-Transformierte von HRTEM-Aufnahmen nahe dem Rand (b) und im Zentrum (c). Die Überlappung von GaP und GaPN im Randbereich (b) gestattet eine Abschätzung des Stickstoffgehaltes in der GaPN_x -Hülle über die Vegard'sche Regel. Diese ergibt im Mittel $x = 4.3\%$ für das verwendete UDMH:TBP-Verhältnis von 2:1.

Da die Weite der {-1-1-1}/{111}-Paare sich für GaP und GaPN hinreichend unterscheidet, ist eine Abschätzung des Stickstoffgehalts über die Vegard'sche Regel möglich. Um den Messfehler zu reduzieren, wurde jedes {-1-1-1}/{111}-Paar mindestens fünf Mal gemessen. Eine Auswertung mehrerer Positionen auf der linken und der rechten Seite des Nanodrahtes ergibt Stickstoffgehalte, welche zwischen $(2.5 \pm 0.84)\%$ und $(5.7 \pm 1.5)\%$ liegen. Dabei ist die Unsicherheit mit dem Standardfehler angegeben. Im Mittel enthält die Hülle 4.3% mit einer Standardabweichung von 1.6%. Da das Material möglicherweise nicht vollständig relaxiert ist, stellt dieser Wert eine untere Grenze für den Stickstoffanteil dar.

8.2.2 μ -Raman-Spektroskopie

Wie auch bei VLS-gewachsenen GaPN-Nanodrähten, wird μ -Raman-Spektroskopie angewandt, um den Stickstoffeinbau zu bestätigen und dessen Auswirkungen zu untersuchen. Dazu wurden die GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähte auf Si- oder Glas-Substrate übertragen und am selben Messplatz am HZB unter denselben Bedingungen vermessen wie die VLS-gewachsenen Nanodrähte: Rückstreugeometrie, Anregung mit 532 nm, 400 μ W.

Abbildung 8.13 zeigt repräsentative Spektren von Kern-Mantel-Nanodrähten, deren Mantel bei verschiedenen UDMH:TBP-Verhältnissen gewachsen wurde. (a) enthält die Messungen von auf Quarzglas abgeschiedenen Nanodrähten; für die Spektren in (b) wurden die Drähte auf Si transferiert. Alle Spektren sind bzgl. ihrer Intensität auf die transversal-optische (TO) Mode von GaP normiert und in (b) hinsichtlich der spektralen Lage auf die longitudinal-optische (LO) Mode des Si-Substrats angeglichen. Wie schon bei VLS-gewachsenen Nanodrähten wurde keine Abhängigkeit der Spektren von der Nanodrahtorientierung festgestellt.

Alle Spektren weisen dieselben Signaturen auf wie die der VLS-gewachsenen GaP(N)-Nanodrähte aus Kapitel 8.1.2, Abbildung 8.4: GaP-artige transversal optische Phononenmoden (TO_T) bei 365 cm^{-1} und longitudinal optische Phononenmoden (LO_T) bei $399 - 403\text{ cm}^{-1}$ durch Streuung an Phononen am Γ -Punkt [337]; die als X bezeichnete Mode nahe 387 cm^{-1} , die auf einen Bruch der Translationssymmetrie zurückgeht (hier dominiert durch den Einbau von N [74,343–345], wobei auch andere Elemente wie As [346,347], Bi [348] und S [349] Verursacher sein können); die als NLVM bezeichnete Komponente um 500 cm^{-1} , welche durch lokale Schwingungen von Ga–N-Bindungen verursacht ist und damit substitutionell eingebauten N widerspiegelt [350,351,353,354]; die LO-Mode von Si (LO^{Si}) bei 522 cm^{-1} sofern die Nanodrähte auf Si abgeschieden wurden; und Raman-Moden zu Streuprozessen zweiter Ordnung im Bereich $750 - 820\text{ cm}^{-1}$ (SORS). Der schmale Peak, der bei manchen Spektren knapp unterhalb 800 cm^{-1} liegt, hängt nicht mit den Nanodrähten zusammen.

Der Veränderung der Raman-Spektren durch UMDH bzw. den Stickstoffeinbau wird besonders deutlich in der in Abbildung 8.13(a) gezeigten Gegenüberstellung von reinen GaP/GaP/GaP- und GaP/GaPN/GaP Kern-Doppelmantel-Nanodrähten mit UDMH:TBP = 2:1. Die äußere GaP-Hülle soll als Passivierung fungieren und die Intensität der Photolumineszenz erhöhen. Für die hier gezeigten Raman-Spektren ist sie nur sofern relevant, als dass sie die GaPN-Schicht zusätzlich tensil verspannt und ihr Volumen im geringen Maße zur Raman-Streuung beiträgt. Die UDMH-bedingten Veränderungen sind jenen bei VLS-gewachsenen GaP(N)-Nanodrähten (vgl. Abbildung 8.4) sehr ähnlich und belegen den erfolgreichen Einbau von Stickstoff in die innere Hülle. Darunter fällt die NLVM-Mode, welche nur bei Wachstum mit UMDH auftritt. Sie stellt einen eindeutigen Nachweis von substitutionell eingebautem Stickstoff dar, da sie durch Schwingungen von Ga–N-Bindungen zustande kommt [350,351,353,354] und für interstitielle N-Atome (wenn überhaupt) andere Frequenzen zu erwarten sind (vgl. Diskussion auf S. 107 und [355]). Im Vergleich zu den VLS-gewachsenen GaPN-Nanodrähten, ist hier eine Quantifizierung des substitutionellen N-Gehalts aus dem NLVM/LO-Verhältnis aufgrund der Überlagerung mit Signalen des GaP-Kerns und -Hülle verkompliziert. In der Annahme, dass GaP und GaPN entsprechend ihren Volumenanteilen zum Gesamtsignal beitragen, ergibt sich nach demselben Vorgehen wie auf S. 107 aus $\text{NLVM}_{\text{Ref}}/\text{LO} = 0.44 \pm 0.03$, $\text{NLVM}_{\text{Nanodraht}}/\text{LO} = 0.52 \pm 0.05$ und einem Volumenanteil der GaPN-Hülle von ca. 55% ein Stickstoffgehalt in der Hülle von $x_{\text{GaPN-Hülle}} = (4.5 \pm 1.3)\%$. Dabei ist der Fehler aus der Ungenauigkeit der Kurvenanpassung und der Streuung in der Nanodrahtgeometrie abgeschätzt. Tatsächlich werden die Licht-

absorption in der Hülle (in etwa 10% bei einer GaPN-Hülle von 50 nm [51]), photonische Moden des Nanodrahts und die Kopplung des Nanodrahts mit dem Si-Substrat die Streuamplitude beeinflussen. Nichtsdestoweniger ist der erhaltene Wert von $(4.5 \pm 1.3)\%$ in hoher Übereinstimmung mit dem Wert, der über die Auswertung von HRTEM-Aufnahmen ermittelt wurde.

Einen weiteren Beleg für den erfolgreichen N-Einbau liefert die X-Mode. Zwar könnte sie auch von As, Bi oder C herrühren, jedoch sind diese als Ursache aus denselben Gründen wie beim VLS-Wachstum sehr unwahrscheinlich (As und C) bis ausgeschlossen (Bi) (vgl. S. 107). Weiter ist eine Verschiebung der LO-Mode um rund 4 cm^{-1} in Folge des N-Einbaus zu beobachten. Diese lässt sich über die Legierungsbildung erklären und/oder Spannungen [344], welche zwischen dem GaP-Kern und der GaPN-Hülle und auch durch Fluktuationen der Stickstoffkonzentration zustande kommen [326,357].

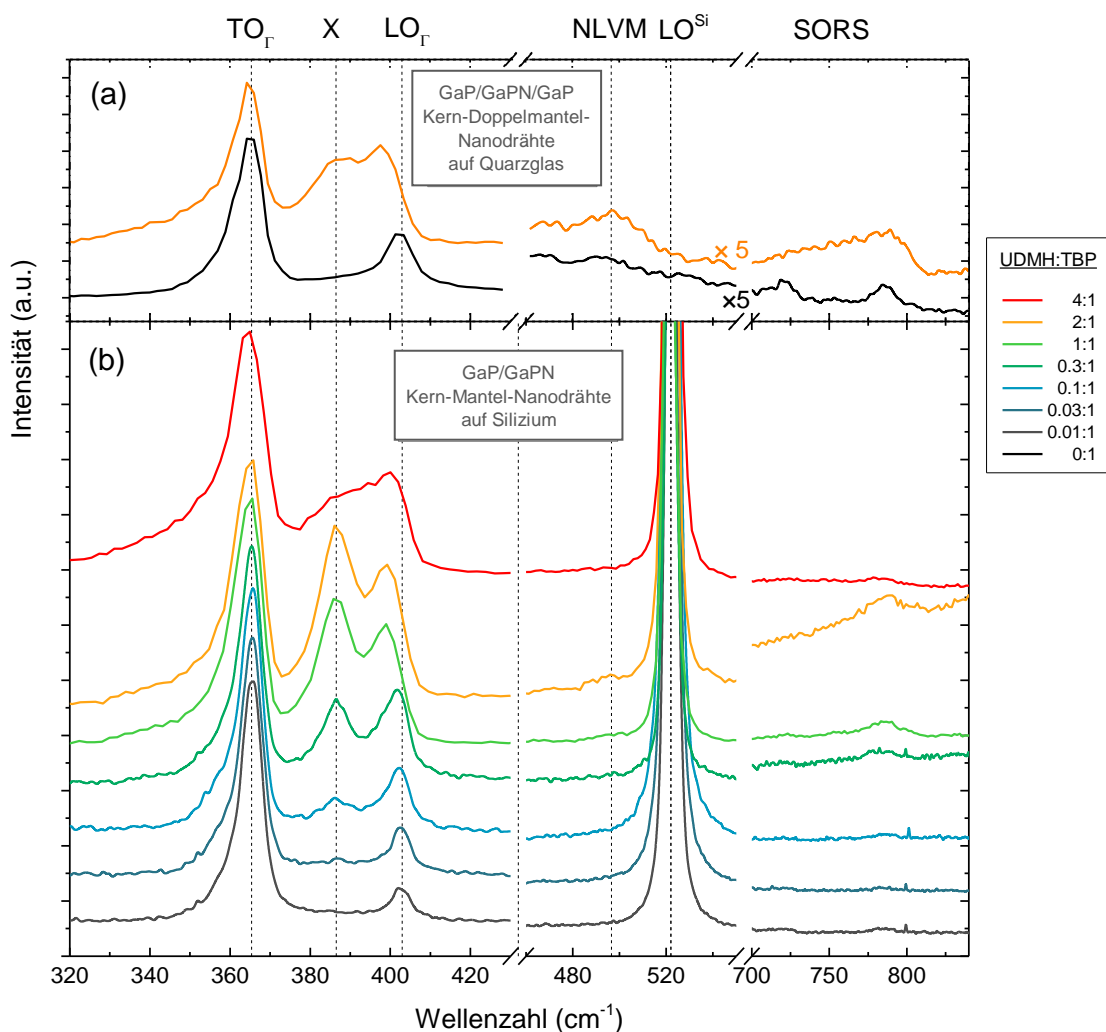


Abbildung 8.13: Repräsentative Raman-Spektren von verschiedenen GaP(N)-basierten Kern-Mantel-Nanodrahtstrukturen gemessen bei Raumtemperatur und 532 nm Anregung. Die Spektren sind auf die Intensität der TO-Mode normiert und für eine bessere Sichtbarkeit vertikal verschoben. (a) auf Quarzglas abgeschiedene GaP/GaP(N)/GaP Kern-Doppelmantel-Nanodrähte mit UDMH:TBP = 0 und 2 für die innere Hülle. (a) auf Si abgeschiedene GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähte mit UDMH:TBP-Verhältnissen von 0,01 bis 4.

Des Weiteren ist in Folge des N-Einbaus eine Verbreiterung der SORS-Signale zu beobachten wie es auch von GaPN-Schichtstrukturen mit einer Zunahme der N-Konzentration bekannt ist und sich mit N-induzierten Gitterverzerrungen erklären lässt [344]. Die vermeintliche Zunahme der SORS-Intensität ist in der Normierung auf die TO-Mode begründet. Ohne Normierung fällt dieser Bereich tatsächlich etwa gleich intensiv aus.

Die oben beschriebenen Veränderungen sind auch in den Spektren aus Abbildung 8.13(b) von Nanodrähten ohne äußere GaP-Hülle zu beobachten, welche einen breiten Bereich an UDMH:TBP-Verhältnissen wiedergeben. Erste N-Signaturen, in Form der X-Mode, treten ab einem UMDH:TBP-Verhältnis zwischen 0.01 und 0.03:1 auf, deren Intensität stetig bis 2:1 zunimmt, und bei 4:1 wiederum abfällt. Folglich wird Stickstoff (bei den VS-gewachsenen Hüllen) bereits ab UDMH:TBP-Verhältnissen kleiner 0.03:1 auf Dotierniveau ($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) eingebaut [343], während bei VLS-gewachsenem GaPN dafür UDMH:TBP-Verhältnisse von mindestens 0.1:1 erforderlich sind (vgl. Abbildung 8.4) – ein Befund der wahrscheinlich auf eine erhöhte UDMH-Zerlegung beim VS-Hüllenwachstum (625 °C gegenüber 500 °C beim VLS-Wachstum) zurückgeht. Darüber hinaus nimmt die N-Konzentration stetig bis UDMH:TBP-Verhältnissen von mindestens 2 zu. Aus der Verschiebung der LO_{T} -Mode ab UDMH:TBP = 0.3 geht hervor, dass die GaPN-Hülle ab dieser UDMH-Menge wesentlich verspannt ist [344] und somit N oberhalb von Dotier-Konzentrationen eingebaut ist. Die geringere Verschiebung der LO_{T} -Mode bei UDMH:TBP = 4 im Vergleich zu 1:1 und 2:1 deutet auf eine Relaxation der GaPN-Hülle hin [344]. Des Weiteren ist die NLVM ab UMDH:TBP = 1:1 zu erkennen, deren Intensität bei 2:1 auf etwa das Doppelte zunimmt. Dies zeigt, dass der substitutionelle Einbau von Stickstoff bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 1:1 noch nicht gesättigt ist. Das Ausbleiben der NLVM bei 4:1 ist möglicherweise starken Gitterverzerrungen geschuldet, welche wahrscheinlich auch die Abnahme der SORS-Intensität verursachen.

8.2.3 μ -Photolumineszenz-Spektroskopie

Mit Hilfe desselben Messaufbaus wie bei der Raman-Spektroskopie wird die PL einzelner Nanodrähte untersucht, um Aussagen über die optischen Eigenschaften der Nanodrähte und deren Eignung für die solare Energiekonversion treffen zu können.

In Abbildung 8.14 sind Spektren von auf Si abgeschiedenen GaP/GaP(N) Kern-Mantel-Nanodrahtstrukturen mit 100 nm Kern-Durchmesser gezeigt, deren GaP(N)-Hülle bei verschiedenen UMDH:TBP-Verhältnissen zwischen 0:1 (reines GaP) und 4:1 präpariert wurde. Um sicherzustellen, dass der jeweilige Nanodraht sich im Fokus befindet, wurden die Ramansignale mitaufgezeichnet (hier nicht gezeigt). Die gezeigten Spektren sind sorgfältig ausgewählt, um so repräsentativ wie möglich zu sein. Nichtsdestoweniger, werden leichte Abweichungen hinsichtlich Signalstärke, jedoch nicht hinsichtlich des qualitativen Verlaufs, beobachtet. Es ist zu sehen, dass im sichtbaren Spektralbereich die Intensität der N-haltigen Nanodrähte gegenüber den reinen GaP-Nanodrähten markant ansteigt. Die größte Intensitätszunahme ist für UDMH:TBP-Verhältnisse zwischen 2 und 3 zu beobachten, welche sich auf mehr als 2 Größenordnungen beläuft. Dies zeugt von einer sehr effizienten strahlenden Rekombination innerhalb der GaPN-Hüllen, welche mit moderatem UDMH:TBP-Verhältnis gewachsen wurden. Eine weitere Erhöhung auf 4:1 unterdrückt das PL-Signal vollständig.

Weiter fällt auf, dass sich das Intensitätsmaximum – unabhängig vom UMDH-Angebot – stets bei etwa 640 nm befindet. Dies ist erstaunlich, da in sämtlichen Arbeiten zu planarem GaPN eine Rotverschiebung des Maximums mit steigender Stickstoffkonzentration beobachtet wird (vgl.

Referenzen aus Kapitel 2.1.2, insbesondere [51,60,370]). Eine weitere Auffälligkeit stellt die bei allen N-haltigen Nanodrähten vorhandene Komponente bei rund 610 nm dar, deren relative Intensität von Nanodraht zu Nanodraht variiert, selbst bei Nanodrähten ein und derselben Probe und sogar bei verschiedenen Positionen entlang eines Nanodrahts. Da die Position dieser Komponente auch unabhängig von der Nanodrahtlänge ist, lassen sich Interferenzeffekte als Ursache ausschließen. Das breite Auslaufen hin zu großen Wellenlängen ist hingegen ein weitverbreitetes Phänomen [51,60,370].

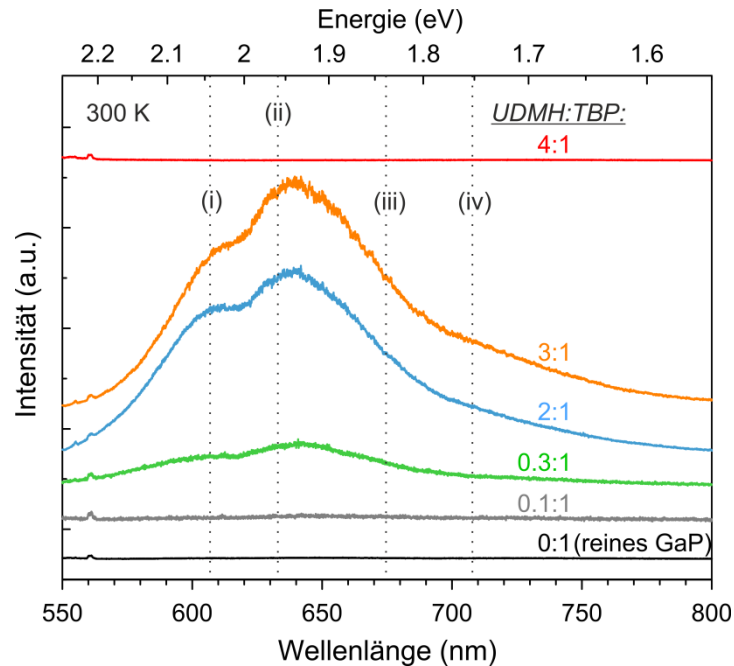


Abbildung 8.14: Bei Raumtemperatur gemessene Photolumineszenz von GaP/GaP(N) Kern-Mantel-Nanodrahtstrukturen, deren Mantel mit unterschiedlichen UDMH:TBP-Verhältnissen (zwischen 0 und 4:1) gewachsen wurde. Die Spektren sind für eine bessere Sichtbarkeit vertikal verschoben. Die gepunkteten Linien indizieren die energetischen Positionen verschiedener N-verknüpfter Cluster-Zustände (aus [52]): GaN₄-Cluster (i) und 110-orientierte N-Ketten mit 3 (ii), 4 (iii), und 5 (iv) Stickstoff-Atomen.

Im Folgenden sollen mögliche Ursachen für die oben beschriebenen Beobachtungen erörtert werden. Die stete, vom UDMH-Angebot unabhängige Lage des PL-Maximums bei 640 nm, ließe sich, bei alleiniger Betrachtung der Photolumineszenz-Daten, mit einer Sättigung des N-Einbaus ab einem UMDH:TBP-Verhältnis von 0.3:1 erklären. Dem widersprechen jedoch die Raman-Daten selbiger und vergleichbarer Nanodrähte (Kapitel 8.2.2): Aus der steten Zunahme der Intensität der NLVM-Mode bis UMDH:TBP = 2:1 und der Verschiebung von LO_r (besonders ausgeprägt beim Wechsel von 0.1:1 auf 0.3:1), geht klar hervor, dass unterhalb von UMDH:TBP = 2 keine Sättigung des Stickstoffeinbaus vorliegt.

Eine alternative Erklärung der Beobachtungen fußt auf der strahlenden Rekombination an tiefen N-induzierten Zuständen innerhalb der Bandlücke. Von planarem GaPN ist bekannt, dass der Großteil der Lichtemission in diesem Material von Exzitonen herrührt, welche an verschiedenen N-induzierten Zuständen getrappt sind und dort strahlend rekombinieren [52,60,62,357]. Dabei kann Band-Band-Rekombination vorwiegend nicht-strahlend sein [62,370]. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, bilden sich für niedrige Konzentrationen hauptsächlich N-Paare mit unterschiedlich großem Abstand zwischen den (substitutionellen) N-Atomen. Diese rufen strahlende Zustände

nahe dem Leitungsbandminimum (LBM) hervor. Mit Erhöhung der N-Konzentration bilden sich zudem Stickstoffcluster aus mehr als zwei N-Atomen, welche insgesamt zu einer Rotverschiebung der Emission und zu asymmetrischen Kurvenverläufen führen [52,60,62,357]. Dabei ist die Absolutposition der lokalisierten N-Zustände unabhängig von der Stickstoffkonzentration.

Bei den hier untersuchten Nanodrähten, stimmt die Komponente bei 610 nm sehr gut mit Ga-zentrierten Clustern überein, welche Zustände bis zu 214 meV unterhalb des LBM hervorrufen [52]. Eine ähnliche Beobachtung und Schlussfolgerung wurde von Peternai et al. getätigt, welche bei Raumtemperatur diskrete PL-Maxima bei 608 nm beobachten und diese N-Clustern zuschreiben [371]. In Übereinstimmung dazu identifizieren Jussila et al. eine Schulter bei ca. 605 nm, welche sie GaN₄-Clustern zuordnen [49,52]. Bemerkenswerterweise präparierten sie ihre GaPN-Schichten unter sehr ähnlichen Bedingungen. Was das breite Maximum bei 640 nm angeht, stimmt dessen Position in etwa mit 110-orientierten N-Triplets überein. Die geringfügige Abweichung könnte durch Spannung induziert sein, welche durch den GaP-Kern verursacht ist. Diese Vermutung wird von der Beobachtung gestützt, dass eine äußere GaP-Hülle das Maximum zu höheren Wellenlängen von 650 nm verschiebt (hier nicht gezeigt). Die Auslöschung der PL bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 4:1 lässt sich strukturellen Defekten zuschreiben: es ist bekannt, dass mit höheren N-Konzentrationen zunehmend Defekte wie interstitielle N-Atome, Leerstellen und Antisites entstehen [49,354], von welchen bekannt ist, dass sie nicht-strahlende Zustände hervorrufen [79,372,373].

Im Folgenden sollen VLS-gewachsene GaPN-Nanodrähte und Kern-Mantel-GaP/GaPN-Nanodrähte hinsichtlich ihrer PL-Intensität verglichen werden. Für eine bestmögliche Vergleichbarkeit der GaPN-Materialeigenschaften, wurden für die Kern-Hülle-Nanodrähte GaP-Kerne mit rund 50 nm Durchmesser präpariert. Bei den VLS-gewachsenen Nanodrähten handelt es sich um die Nanodrähte, welche das stärkste PL-Signal besitzen: UDMH:TBP = 3:1 und GaP-Hülle.

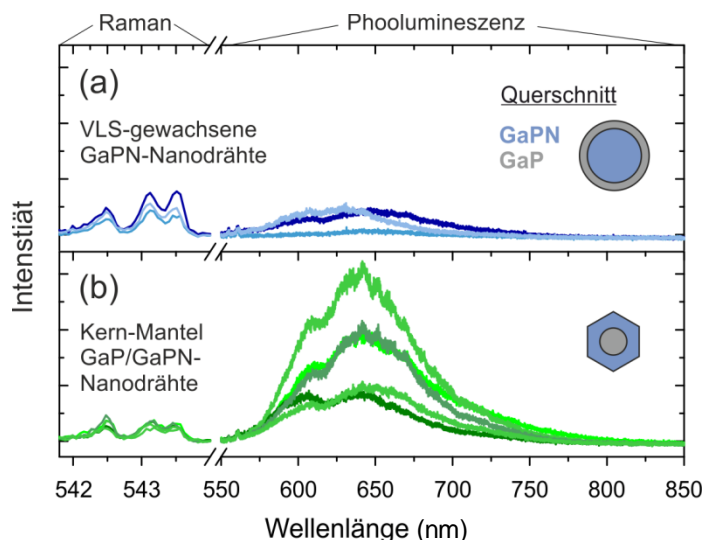


Abbildung 8.15: Gegenüberstellung der RT-Photolumineszenz von VLS-gewachsenen GaPN (a) und GaP/GaPN Kern-Hülle-Nanodrähten (b). Der Maßstab der schematischen Darstellung des Querschnitts ist für (a) und (b) gleich. Das Wachstum der VLS-GaPN-Nanodrähte fand mit einem UDMH:TBP-Verhältnis von 3:1 und 100 nm großen Au-Partikeln statt (vgl. blaue Kurven in Abbildung 8.6). Beim VS-Wachstum der GaPN-Mäntel betrug es 2:1; hier wurden 50 nm große Au-Partikel verwendet.

In Abbildung 8.15 ist zu sehen, dass trotz des geringeren GaPN-Anteils in Kern-Mantel-Nanodrähten deren PL-Intensität durchweg größer ausfällt als die der VLS-gewachsenen GaPN-

Nanodrähte. Dies zeigt, dass das VS-gewachsene GaPN-Material (des Mantels) eine deutlich effizientere strahlende Rekombination aufweist. Wahrscheinlich rühren die schlechteren Materialeigenschaften des VLS-gewachsenen Materials von einer höheren Konzentration an Punktdefekten, von welchen bekannt ist, dass sie als nicht-strahlende Rekombinationszentren wirken (vgl. Kapitel 2.1.2 und [79,372,373]). Dieser Befund ist in Einklang mit der Interpretation der Raman-Daten in Kapitel 8.1.2. Als Ursache hierfür kommt v. a. die niedrigere Wachstumstemperatur in Betracht. Auf der anderen Seite könnten auch der Au-Partikel und die andere Orientierung der Wachstumsfront (hier (111)) eine große Rolle bei der N-Inkorporation und Entstehung von Punktdefekten spielen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch den Einbau von Stickstoff in GaP die Effizienz der strahlenden Rekombination um Größenordnungen erhöht wird. Allerdings ist keine direkte Band-Band-Rekombination mit der vom BAC-Modell vorhergesagten Abhängigkeit der Bandlücke vom Stickstoffgehalt feststellbar – weder für GaP/GaPN Kern-Mantel-Nanodrähte noch für VLS-präparierte GaPN-Nanodrähte. Stattdessen scheint die beobachtete Photolumineszenz auf strahlende Rekombination an bestimmten Stickstoffclustern zurückzugehen. Es bleibt offen, ob das Ausbleiben strahlender Band-Band-Rekombination auf ein Quenchen freier, im LB beweglicher Ladungsträger zurückgeht, oder gar eine Erniedrigung des LBM nicht vorliegt. Für eine Benutzung solcher GaPN-Nanodrahtstrukturen in hocheffizienten Tandemzellen wird eine Verbesserung der Materialeigenschaften über eine Reduktion von Defekten von Nöten sein. Es ist bekannt, dass sich bei der Nutzung von UDMH zum Wachstum von GaPN-Schichten (mit 100-Orientierung) Kohlenstoff und Wasserstoff in großen Konzentrationen einbauen – insbesondere dann wenn TMGa und nicht TEGa als Ga-Quelle eingesetzt wird [48]. Darüber hinaus begünstigt Wasserstoff die Formation nicht-strahlender Defektzentren [78,81]. In Anbetracht dessen ist es denkbar, die Materialeigenschaften der GaPN-Hüllen durch die Nutzung anderer Präkursoren wie TEGa und alternativer N-Präkursoren [374] zu verbessern. Ebenso könnte Annealing bei hohen Temperaturen nach dem Wachstum sich positiv auswirken [77,78,375].

8.3 VLS-Wachstum von GaAsP-Nanodrähten

Das Potential von GaAsP-Nanodrähten zur Verwendung in III-V/Si-Tandem-Solarzellen wurde bereits an mehreren Stellen demonstriert. So erreichten Holm et al. 2013 bei einer GaAsP-Einzeldrahtsolarzelle einen Wirkungsgrad von über 10% [376] und demonstrierten eine Steigerung der offenen Klemmspannung in einer Tandemzelle mit selbigen Nanodrähten gegenüber der reinen Si-Bottomzelle [377]. Auch konnten Tchernycheva et al. die photovoltaische Aktivität von GaAsP Nanodrahtstrukturen auf Si zeigen [378].

Eine homogene und definierte Zusammensetzung spielt eine zentrale Rolle bei der Nutzung ternärer Halbleiter, wie auch bei GaAsP-Nanodrähten. Dafür ist die Kenntnis über die Einbauraten bei Verwendung verschiedener Verhältnisse der Gruppe-V-Quellen entscheidend. Während dieser Aspekt für MBE [379], Gasphasentransportepitaxie [380] und Aerotaxie [381] behandelt wurde, ist dies für die MOVPE nicht der Fall [134,376,378,382–385].

In dem folgenden Kapitel werden Ergebnisse zum MOVPE-Wachstum von GaAsP-Nanodrähten auf GaP(111)B vorgestellt. Einige der hier vorgestellten Experimente fanden im Rahmen der Masterarbeit von Katharina Peh statt [386], im Zuge derer das Wachstum von GaAsP-Nanodrähten im FG PV etabliert wurde. Im ersten Teilkapitel sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Masterarbeit hinsichtlich der Verbesserung morphologischer Eigenschaften gezeigt. Im zweiten Teilkapitel wird die Nanodraht-Zusammensetzung als Funktion der Gruppe-V-Prä-

kursorverhältnisse („Einbaukurve“) untersucht. Abschließend werden vorläufige μ -PL-Messungen an GaAsP-Nanodrähten unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt.

8.3.1 Verbesserung morphologischer Eigenschaften

Die Reduktion des Taperings ist bei ternären Halbleitern von besonderer Relevanz, da sich die Zusammensetzung der VS-gewachsenen parasitären Hülle erwartungsgemäß von dem des VLS-gewachsenen Hauptteils unterscheidet [384]. Als Ausgangspunkt der Wachstumsstudie wurden eher hohe Temperaturen von 475 °C gewählt, um eine möglichst effiziente Zerlegung aller Präkursoren (insbesondere TBP) zu ermöglichen. Daneben wurde $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$, $V/III = 20$ und $TBP/V = 0.75$ verwendet. Die zugehörigen Nanodrähte bei 50 nm großen Au-Partikeln und 12 min Wachstum sind in Abbildung 8.16(a) gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Nanodrähte deutlich getapert sind und auch einige entlang der GaP(111)B-Substratoberfläche wachsen. Bei Erhöhung aller Präkursorflüsse auf das 1.5-fache, sind die Nanodrähte – wie Abbildung 8.16(b) zu entnehmen ist – deutlich schwächer getapert. Dieses Verhalten deckt sich mit dem für reine GaAs-Nanodrähte [133], und geht insbesondere auf die Erhöhung der Längenausdehnungsrate zurück (siehe auch Kapitel 8.1.1). Ein positiver Nebeneffekt ist, dass die Anzahl horizontaler Nanodrähte deutlich geringer ist. Eine weitere Erhöhung der Präkursorflussraten bewirkt eine zusätzliche Abnahme des Taperings (vgl. Abbildung 8.16(d)). Die Länge, d. h. die axiale Wachstumsrate, steigt linear, wie es von Massentransport-limitiertem Wachstum zu erwarten ist (vgl. Abbildung 8.16(c)).

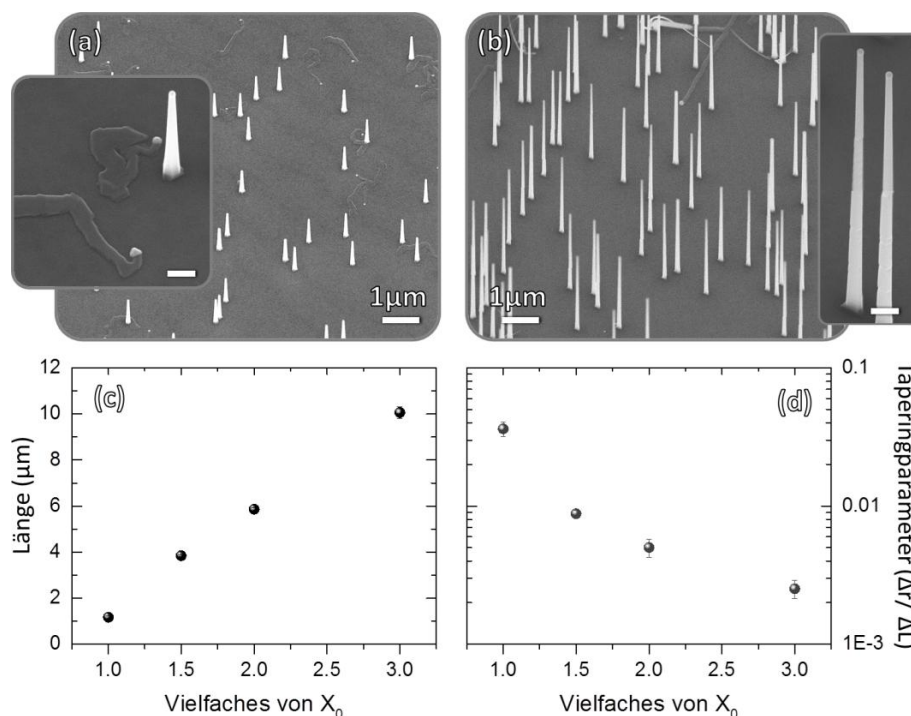


Abbildung 8.16: Wachstum von GaAsP-Nanodrähten auf GaP(111)B bei 475 °C und mit unterschiedlich hohen Flussraten. X_0 steht für die Referenzmolenbrüche von $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$ und $\chi_{TBP+TBAs} = 1.27 \times 10^{-3}$. Die Wachstumsdauer betrug jeweils 12 min und die Au-Partikelgröße 50 nm. Bei (a) ist $X_0 = 1$; bei (b) beträgt es 1.5. Die Messbalken der Insets betragen 100 nm. Geometrische Kenngrößen sind in (c) und (d) gezeigt.

Um das Tapering noch weiter zu reduzieren, wurden alle weiteren Experimente bei 450 °C und mit $X_0 = 4$ durchgeführt. Ein hier häufig beobachtetes, unerwünschtes Phänomen stellen horizontale Nanodrähte dar, welche je nach gewählter Temperatur, TBP/(TBP+TBAs)-Verhältnis und Flussrate X_0 deutlich in ihrer Anzahl schwanken (vgl. Abbildung 8.17(a) und [386]). Mit Hilfe eines axialen Heteroübergangs von GaP zu GaAsP (vgl. Kapitel 6.3), gelang es horizontale Nanodrähte vollständig zu vermeiden – unabhängig davon welche Parameter für das Wachstum für GaAsP verwendet wurden (vgl. Abbildung 8.17(b)). Ebenso ermöglichte dieser Ansatz bei Wachstum auf GaP/Si(111) Hetero-Substraten einen Anteil senkrechter Nanodrähte von 98%; bei den übrigen 2% handelt es sich um diagonale Nanodrähte, welche auf Nukleation an Rotationszwillingsgrenzen zurückgehen (vgl. Kapitel 6).

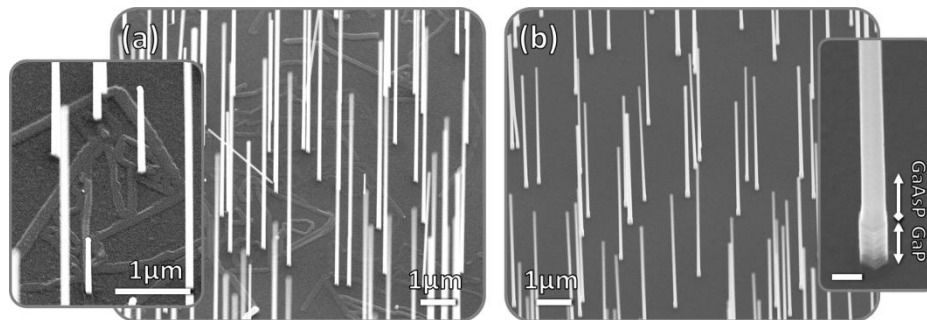


Abbildung 8.17: GaAsP-Nanodrähten auf GaP(111)B ohne (a) und mit (b) GaP-Sockel. Wachstumsparameter von GaAsP: 450 °C, $X_0 = 4$ (d.h. $\chi_{TMGa} = 6.3 \times 10^{-5}$), $V/III = 20$, TBP/(TBP+TBAs) = 0.75. Der unbeschriftete Messbalken beträgt 100 nm.

8.3.2 Untersuchung der Zusammensetzung in Abhängigkeit von Präkursorflüssen und Reaktorbedingungen

Es wurden zwei Reihen an Experimenten durchgeführt, welche sich hinsichtlich der Reaktorcondition unterscheiden. Jeweils wurde das TBP/(TBP+TBAs)-Verhältnis variiert, während die anderen Parameter konstant gehalten wurden (450 °C, 6 min, $\chi_{TMGa} = 2.53 \times 10^{-4}$, $V/III = 20$). Für die Nukleation von ausschließlich senkrechten Nanodrähten wurden axiale Heteroübergänge mit GaP-Sockel realisiert (Abbildung 8.17(b)). Die erste Versuchsreihe wurde von K. Peh durchgeführt, wobei die Reaktorwände mit einer Vielzahl an Komponenten aus vorangehenden Prozessen belegt waren. Darunter fallen neben TMGa, TBP und TBAs, der Dotierpräkursor DEZn und der Stickstoffpräkursor UDMH. Die zweite Versuchsreihe fand allein im Rahmen dieser Arbeit in einem „sauberen“ System statt, d. h. es wurden nach dem Wechsel der Glasteile ausschließlich Experimente zum Wachstum von GaAsP-Nanodrähten mit TMGa, TBP und TBAs durchgeführt.

Abbildung 8.18 zeigt ω -2 θ -Diffraktogramme der Proben aus der zweiten Versuchsreihe mit Hilfe derer der Phosphorgehalt in den Nanodrähten ermittelt wurde. Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe (siehe Ref. [386]) besteht das Nanodrahtsignal (zwischen 13.6° und 14.1°) hier nur aus einem (eher breiten) Peak. Zur Verifikation, dass es sich tatsächlich allein um das Nanodrahtsignal handelt, wurden XRD Messungen an Proben mit abgebrochenen Nanodrähten wiederholt. In diesen wurde allein das Substratsignal detektiert, so dass sicher ist, dass das Signal tatsächlich nur von Drähten herrührt und nicht bspw. auch von einer parasitären Schicht auf dem Substrat. Es ist zu sehen, dass das Signal von reinen GaAs-Nanodrähten (TBP/V = 0) sich an der theoretischen Position von Bulk-GaAs in der ZB-Struktur befindet. Die leichte Verschiebung zu

kleinerem Beugungswinkel deutet auf die Anwesenheit von Stapelfehlern hin [359,387], könnte aber auch messtechnisch bedingt sein.

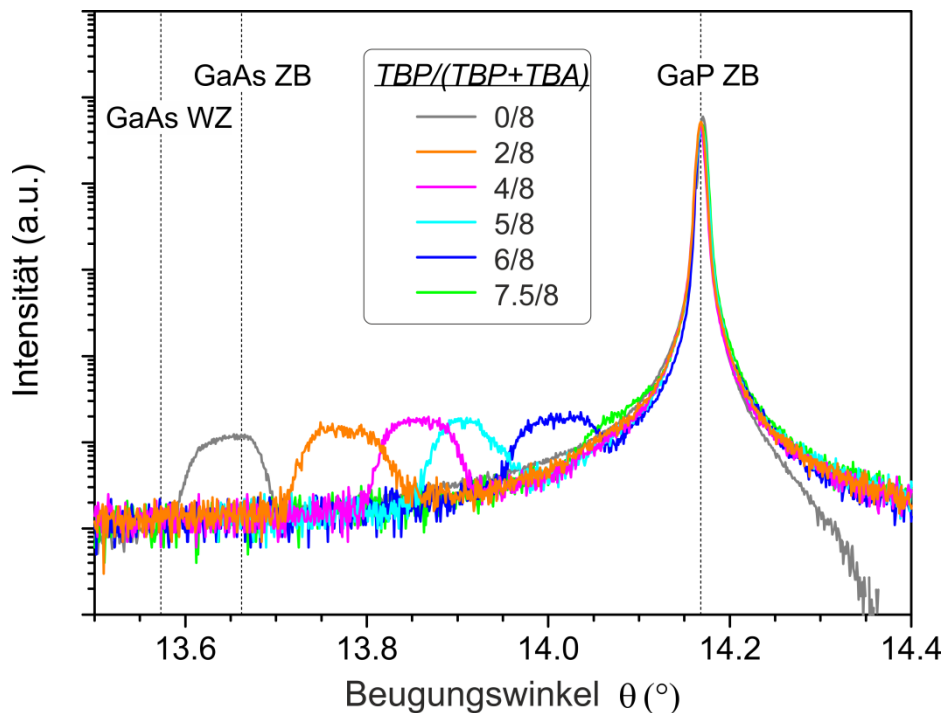


Abbildung 8.18: Diffraktogramme von GaAsP-Nanodrähten auf GaP(111)B vermessen in der Bragg-Brentano Konfiguration (ω - 2θ). Die Proben stammen aus der 2. Versuchsreihe. Die Berechnung des Beugungswinkels von GaAs in der WZ-Struktur fußt auf Daten aus Ref. [359].

Unter Anwendung der Vegard'schen Regel und Annahme der reinen Zinkblendestruktur der Nanodrähte ergibt sich die in Abbildung 8.19 gezeigte Einbaukurve (blaue Datenpunkte für Versuchsreihe 1). Die Annahme der reinen ZB-Struktur wird gestützt durch TEM-Messung an GaAs-Nanodrähten (vgl. Abbildung 6.13) und GaP-Nanodrähten (vgl. Abbildung 8.11), welche unter vergleichbaren Bedingungen gewachsen wurden. Es ist ein leicht nicht-linearer Zusammenhang zu erkennen, welcher sich gut mit einer hyperbolischen Gleichung der folgenden Form beschreiben lässt [381,388]:

$$x_s = \frac{\gamma \cdot x_G}{1 + x_G(\gamma - 1)} \quad (8.1)$$

Darin bezeichnet x_s die Phosphorkonzentration im Festkörper und x_G jene in der Gasphase, d. h. TBP/(TBP+TBAs). Der Parameter γ drückt das Verhältnis der Einbauraten von P zu derer von As aus. Die Anpassung an die Datenpunkte ergibt $\gamma = 0.69$, d. h. der Einbau von P ist etwas weniger effizient als derer von As, und liegt zwischen Werten für MBE ($\gamma = 3$, [389]) und Aerotaxie ($\gamma = 0.26$, [381]). Es gibt diverse Faktoren, die die Einbauraten beeinflussen, unter welchen die folgenden von besonderer Relevanz sind: verschiedene hohe Verweildauer der Wachstumspezies (bei Schichtwachstum, [390,391]) bzw. deren Diffusionslängen (bei Nanodrahtwachstum, [392,393]); sowie die Pyrolyse-Effizienz der beteiligten Präkursoren [391,393]. Da die Pyrolyse von TBP im Gegensatz zu TBAs bei 450 °C unter vielen Bedingungen unvollständig ist (vgl. [146] und Abbildung 5.11), liegt es nahe, dass die Nicht-Linearität zu einem wesentlichen Teil von einer unvollständigen Zerlegung von TBP herrührt – in Analogie zum Wachstum von GaAsP-Nanodrähten unter Verwendung von PH_3 [381]. Inwieweit unterschiedliche Diffusionslängen

(und mögliche andere Faktoren) eine Rolle spielen, lässt sich angesichts der Komplexität und der geringen Datenlage an Diffusionslängen kaum abschätzen.

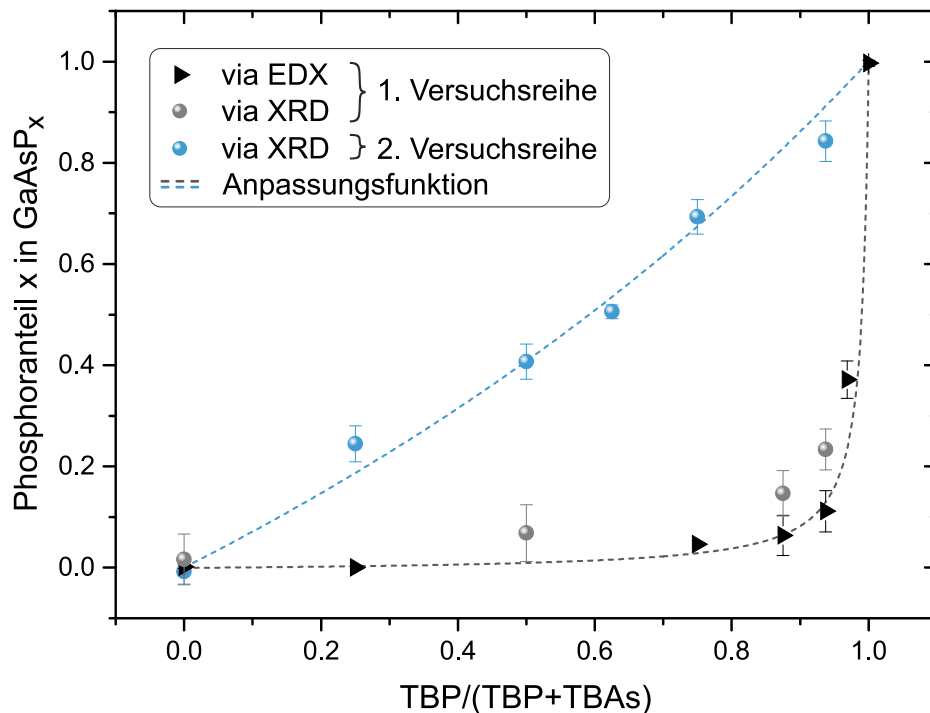


Abbildung 8.19: Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Gruppe-V-Präkursor-Verhältnis und verschiedenen Reaktorbedingungen. Bei der 1. Versuchsreihe fanden zuvor auch andere Wachstumsexperimente statt; bei der 2. Versuchsreihe ausschließlich GaAsP-Nanodrahtwachstum. Bei XRD-Messungen ergeben sich die Fehlerbalken aus der Signaltbreite; bei EDX-Messungen geben sie die Standardabweichung wieder. Die Anpassung der Daten erfolgte mittels Gleichung (8.1) und ergibt $\gamma_1 = 0.01$ für die erste Versuchsreihe und $\gamma_2 = 0.69$ für die zweite.

Interessanterweise unterscheidet sich das Einbauverhalten bei der ersten Versuchsreihe erheblich von der zweiten. Hier ist die Nicht-Linearität enorm, was sich in einem sehr kleinen Wert für γ von 0.01 ausdrückt. Intensive Prüfung möglicher Abweichungen wie unterschiedlicher Quelltemperaturen, Zustand der MFCs, etc. ergaben, dass offenbar der einzige Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Versuchsreihe in unterschiedlichen Konditionen des Reaktors bestand. Folglich scheint es, dass die Zerlegung von TBP hier nur zu einem Bruchteil abgeschlossen war. Dies steht allerdings im Widerspruch mit der Erwartung, dass in einem „schmutzigen“ System die Zerlegungseffizienz erhöht sein sollte, da die Anwesenheit verschiedener Stoffe und Präkursoren im Regelfall den Präkursorzerfall fördert [85].

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass eine Änderung der Gesamtflüsse X_0 keine feststellbare Änderung der Einbaurate hervorruft (vgl. Diagramm 14 in Ref. [386]). Ebenso ist keine wesentliche Änderung mit größeren Goldpartikeln von 100 nm zu beobachten (vgl. Diagramm 18 in Ref. [386]). Eine Erhöhung der Temperatur auf 475 °C oder 500 °C hingegen erhöht den Anteil an Phosphor im Nanodraht deutlich (vgl. Diagramm 21 in Ref. [386] für Versuchsreihe 1). Dies bekräftigt die obige Interpretation, dass der geringere Einbau von P gegenüber As von einer unvollständigen TBP-Zerlegung herrührt.

8.3.3 μ -Photolumineszenz-Spektroskopie

Zum Abschluss werden in diesem Kapitel vorläufige μ -Photolumineszenz-Messungen von GaAsP-Nanodrähten unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt (welche aus der ersten und der zweiten Wachstumsreihe stammen). Die Vermessung einzelner Nanodrähte erfolgte unter denselben Bedingungen wie die der GaPN-Nanodrahtstrukturen vorgestellt in Kapitel 8.1.3 und 8.2.3.

Wie in Abbildung 8.20 zu sehen ist, weisen die vermessen Nanodrähte eine schwache, aber detektierbare Photolumineszenz bei Raumtemperatur auf. Wie zu erwarten, verschiebt sich die Lage des Maximums mit Erhöhung des Phosphoranteils x zu kleineren Wellenlänge. Die Asymmetrie einiger Peaks könnte in Verbindung mit der Anwesenheit von Stapelfehlern oder gar WZ-Segmenten in Verbindung stehen [394,395]. Diese Asymmetrie und die leichte Streuung der Maxima sowie die wiederkehrende Beobachtung weiterer Komponenten (vgl. W3978) bedarf weitergehender Untersuchung.

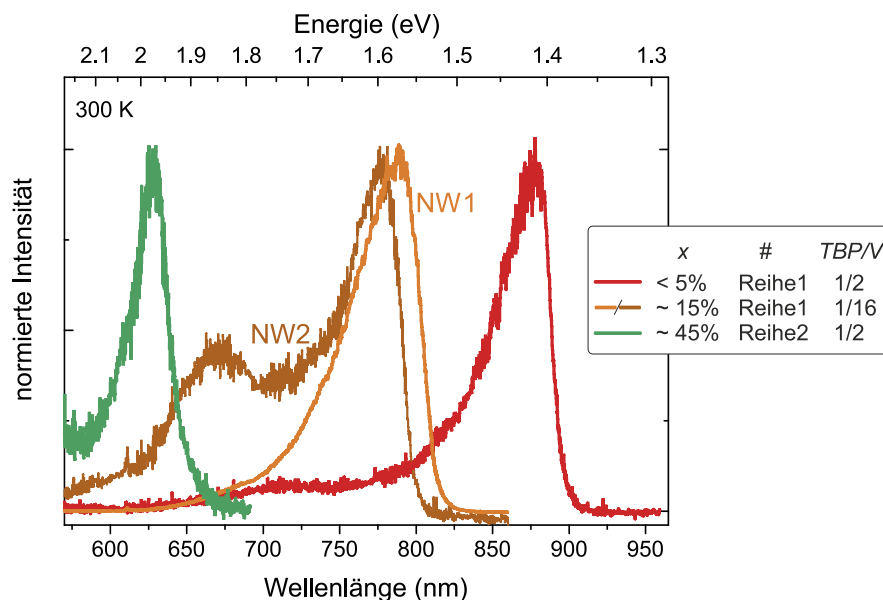


Abbildung 8.20: Normierte μ -PL-Spektren einzelner GaAsP-Nanodrähte verschiedener Zusammensetzung vermessen bei Raumtemperatur. Anregungswellenlänge und -leistung betrugen 532 nm und 400 μ W.

8.4 Kapitelzusammenfassung

Es gelang erstmals über die MOVPE verdünnte Mengen von Stickstoff in III-V-Nanodrahtstrukturen einzubauen. Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Beim ersten wurde der Einbau von Stickstoff während des Au-katalysierten VLS-Wachstums von GaP(N)-Nanodrähten durch das in-situ Angebot vom Stickstoffpräkursor UDMH erreicht. Es zeigte sich ein positiver Einfluss auf die Morphologie über einen weiten Parameterbereich, welcher sich in einer Abnahme des Taperings manifestiert. Diese Abnahme ist auf die sterische Hinderung von UDMH und dessen Fragmente zurückzuführen, durch welche das VS-Wachstum gehemmt wird und das VLS-Wachstum im Gegenzug gefördert wird. Eine Analyse der Kristallstruktur offenbart, dass N-freie und N-haltige Nanodrähte jeweils die ZB-Struktur mit einer mittelhohen Stapelfehlerdichte aufweisen. Auffällig dabei ist, dass durch den Einbau von Stickstoff Segmente entstehen, welche

völlig frei von Stapelfehlern sind. Dies ist auf Versetzungen, die diagonal zur Längsachse liegen, zurückzuführen. Raman-Spektroskopie zeigt, dass bei Erhöhung des UDMH-Angebots die N-Konzentration im Nanodraht steigt. Bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 3:1 beläuft sich der Anteil substitutionellen Stickstoffs auf rund 0.7%.

Beim zweiten Ansatz erfolgte der Stickstoffeinbau beim VS-Wachstum von GaP(N)-Hüllen um bereits bestehende GaP-Nanodrähte. Auch hier bestätigt die Raman-Spektroskopie eine Zunahme der N-Konzentration bei Erhöhung des UMDH-Angebots. Bei einem UDMH:TBP-Verhältnis von 2:1 ergibt sich ein Anteil substitutionellen Stickstoffs von einigen Prozent (2.5 – 5%). Das heißt, zum einen ist über dieses Vorgehen der Stickstoffeinbau effizienter (vermutlich wegen der höheren Wachstumstemperatur und der dadurch erhöhten UDMH-Zerlegung); zum anderen lassen sich die laut dem BAC-Modell erforderlichen 5% für eine Bandlücke von 1.7 eV erreichen. Im Vergleich zu N-freien Nanodrähten ist eine Steigerung der Photolumineszenz-Intensität um mehr als 2 Größenordnungen zu beobachten. Entgegen Vorhersagen des BAC-Modells liegt das Maximum der Photolumineszenz hier jedoch bei 640 nm, d. h. bei rund 1.94 eV. Ebenso ist keine Verschiebung des Maximums bei Änderung der UDMH- bzw. N-Konzentration festzustellen. Vielmehr weisen die Spektren N-haltiger Nanodrähte stets denselben qualitativen Verlauf mit spektralen Komponenten an gleichbleibenden Positionen auf. Dieses Verhalten lässt sich über strahlende Rekombination an N-assoziierten tiefen Zuständen erklären, bei zeitgleicher Unterdrückung strahlender Band-Band-Rekombination. Diese nicht-strahlende Rekombination wird vermutet durch Punkt-Defekte verursacht zu sein. Es scheint, dass deren Konzentration bei VS-gewachsenen GaPN-Hüllen geringer ist als bei VLS-gewachsenen GaPN-Nanodrähten. Diese Ergebnisse zeigen, dass für eine Nutzung in hocheffizienten Tandems die optoelektronischen Eigenschaften verbessert werden müssten. Hierbei könnten alternative Stickstoff-Präkursor hilfreich sein [396]. Unabhängig vom Stickstoff-Einbau, weisen die GaP/GaP(N) Kern-Mantel-Nanodrahtstrukturen eine bemerkenswerte Facettierung auf. Diese ist gekennzeichnet durch {110}-Facetten im oberen Teil des Nanodrahts und {112}-Facetten im unteren Teil. TEM zeigt, dass dieses Phänomen mit unterschiedlichen Stapelfehlerdichten zusammenhängt, welche zu unterschiedlich hohen effektiven Oberflächenenergien im oberen und unteren Teil führen.

Darüber hinaus wurden GaAsP-Nanodrähte unterschiedlicher Zusammensetzung und hoher morphologischer Güte präpariert. Durch Erhöhung aller Präkursorflüsse gelang es, das Tapering um ein Vielfaches zu reduzieren. Die Verwendung eines axialen Heteroübergangs ermöglichte es, horizontales Nanodrahtwachstum zu unterdrücken und darüber den Anteil senkrechter Nanodrähte massiv zu erhöhen: im Falle von GaP(111)B auf >99%, bei GaP/Si(111)-Heterosubstraten auf >98%. Daneben wurde die Einbaurate von P (bzw. As) bei Verwendung verschiedener Verhältnisse der Gruppe-V-Quellen untersucht (hier: TBP und TBAs). Dies stellt bei der MOVPE ein Novum dar. Es zeigte sich, dass die Reaktorkondition einen erheblichen Einfluss auf die Einbaukurve ausübt. In offenbar „sauberen“ Systemen ist der Zusammenhang zwischen P in der Gasphase und P im Nanodraht in etwa linear, während er bei Systemen mit vorangegangenen Prozessen (teils mit Präkursoren ungleich TMGa, TBP und TBAs) deutlich nicht-linear ist. Der ineffizientere Einbau von P (gegenüber As) wird u. a. in der unvollständigen Zerlegung von TBP vermutet. Vorläufige Untersuchungen der PL zeigen, dass es gelang die Lage des Emissionsmaximum über einen weiten Bereich (zwischen 1.42 und knapp 2 eV) anzupassen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Tandem mit ternären III-V-Nanodrahtstrukturen als Topzelle und Si als Bottomzelle besitzt großes Potential für die hocheffiziente solare Energiekonversion – sowohl für die Photovoltaik als auch für die solare Wasserspaltung. Ziel dieser Arbeit war es, den Weg zur Entwicklung eines solchen Tandems zu ebnen und über ein detailliertes Verständnis der Präparationsschritte auf möglichst atomarer Skala grundlegende Fragestellungen, die in diesem Kontext stehen, zu beantworten.

Der erste essentielle Schritt ist die Herstellung von GaP/Si(111)-Heterosubstraten, welche für anschließendes III-V-Nanodrahtwachstum geeignet sind. Hierfür sind ein grundlegendes Verständnis und die Kontrolle aller präparativen Schritte von Nöten.

Aus diesem Grund wurde zu Beginn dieser Arbeit an der Präparation einer wohldefinierten, sauberen Si(111)-Oberfläche in Wasserstoff-basierter (MO)VPE Umgebung geforscht, über welche bis dahin vergleichsweise wenig bekannt war. Mit Hilfe eines kontaminationsfreien UHV-Transfersystems und diverser oberflächensensitiver UHV-Methoden konnte ein vollständiges Bild der Si(111)-Oberfläche gezeichnet werden, welche via thermischer Deoxidation in H_2 -Atmosphäre erzeugt wurde. Diese weist eine wohlgeordnete (1×1) -rekonstruierte Oberfläche mit Monohydrid-Terminierung an den Terrassen auf. Diese unterscheidet sich damit wesentlich von einer in UHV präparierten Oberfläche, welche unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen die wohlbekannte (7×7) -Rekonstruktion ausbildet. Die Oberfläche von nominell exakt orientiertem Si(111) ist über mehrere μm^2 nahezu atomar glatt, während sie bei 6° -Fehlorientierung zu ausgeprägtem Stepbunching neigt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass RAS geeignet ist, die thermische Deoxidation von fehlorientierten Si(111)-Substraten in-situ zu beobachten und somit die benötigte Deoxidationstemperatur sowie -dauer zu bestimmen. Für ein besseres Verständnis des genauen Ursprungs der RAS-Signale ist eine Untersuchung der Stufenformation auf atomarer Skala erstrebenswert.

Darauf aufbauend wurde die Heteroepitaxie von GaP auf deoxidierten Si(111)-Oberflächen untersucht. In diesem Kontext wurde ein Verfahren entwickelt, um die Polarität der GaP(111)-Epischicht zu kontrollieren und so das für aufrechtes, vertikales Nanodraht-Wachstum erforderliche B-polare GaP(111) zu erzeugen: Bei direktem Wachstum von GaP auf deoxidiertem, Monohydrid-terminiertem Si(111) entsteht GaP(111)A. Mit Hilfe einer As-Terminierung der Si-Oberfläche ist es hingegen möglich, die Polarität umzukehren und GaP(111)B zu erzeugen. Heteroepitaxie von Schichten auf (111)-orientierten Substraten wird für gewöhnlich durch die Bildung von Rotationszwillingen begleitet, welche an der Oberfläche hervortretende Zwillingsgrenzen nach sich ziehen. Diese wirken sich, wie später gezeigt wurde, nachteilig auf das Nanodrahtwachstum aus. Über die Verwendung von fehlorientierten Substraten gelang es, deren Anzahl wesentlich zu reduzieren und so die Oberflächenmorphologie zu verbessern. Der Effekt ist für die $\langle -1-12 \rangle$ -Fehlorientierung deutlich stärker ausgeprägt als für die entgegengesetzte $\langle 110 \rangle$ -Fehlorientierung. TEM-Untersuchungen verdeutlichten, dass diese Beobachtung eng mit der Nukleation verknüpft ist. Weiterführende Untersuchungen von C. Koppka bestätigten dies und erlaubten eine gezielte Einstellung des Rotationszwillings-Anteils.

Dies gestattete es, den Einfluss von Rotationszwillingen auf das nachfolgende Nanodrahtwachstum tiefgreifend zu untersuchen. Hierfür wurden (homoepitaktische) GaP- und (heteroepitaktische) GaAs-Nanodrähte auf GaP/Si-Heterosubstrate mit verschiedenen hohen Zwillingsanteilen

gewachsen. Es zeigte sich, dass Rotationszwillingsgrenzen (RZG) grundsätzlich horizontales Nanodrahtwachstum entlang der RZG hervorrufen und Nanodrahtwachstum sogar gänzlich unterdrücken können. Die Verwendung unterschiedlicher Nanodrahtmaterialien offenbarte zudem, dass die Gitterfehlانpassung zwischen Draht und Substrat in diesem Kontext auch eine bedeutende Rolle spielt: Abseits von RZGs, wechseln homoepitaktische GaP-Nanodrähte ihre Wachstumsrichtung von horizontal zu vertikal, während heteroepitaktische GaAs-Nanodrähte ihr horizontales Wachstum fortsetzen. Die Unterdrückung von Rotationszwillingen ist daher für heteroepitaktisches Nanodrahtwachstum besonders relevant.

Zum Verständnis dieser Phänomenologie wurde ein quantitatives Modell entwickelt, welches auf der klassischen Nukleationstheorie und ortsabhängiger Nukleation fußt. Es ist im Einklang mit Modellen, die das Wachstum freistehender Nanodrähte beschreiben, und ist das erste seiner Art für horizontales Nanodrahtwachstum. Das Modell verdeutlicht, wie bedeutend und grundsätzlich hierbei die Verspannung in Folge einer Gitterfehlانpassung ist: unabhängig vom Auftreten von RZGs und spezifischer Pufferschichten erklärt es horizontales Wachstum von Nanodrähten in gitterfehlانgepassten Systemen sowie die außerordentliche Kristallinität der entstandenen horizontalen Nanodrähte.

Für die Funktionalität von III-V-Nanodrahtstrukturen als Topzelle ist eine adäquate Dotierung der Nanodrähte unerlässlich. Die Dotierung von VLS-gewachsenen Nanodrähten und deren Charakterisierung stellt eine große Herausforderung dar. Ersteres ist bedingt durch den grundlegend verschiedenen Wachstumsmodus gegenüber Schichten; zweiteres durch die geringe Größe von Nanodrähten. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es in Kooperation erstmals Widerstandsprofile an freistehenden Nanodrähten aufzunehmen. Hierfür kam ein Multispitzen-STM, welches mit einem SEM gekoppelt ist, zum Einsatz. Dieser Ansatz gestattete es die gesamte Länge des Nanodrahtes zu vermessen und so hochohmsche Bereiche im unteren Bereich von Zn-dotierten GaAs-Nanodrähten aufzudecken, welche mit den bis dahin verwendeten Methoden unentdeckt blieben. Durch Anpassung der Wachstumssequenz für eine ausreichende Zufuhr an Dotanten während des gesamten Wachstums gelang es, diese hochohmschen Bereiche zu eliminieren.

Darüber hinaus wurde die Eignung von TEsSn für die n-Dotierung von GaP-Nanodrähten untersucht, welches sich u. a. in GaAs-Nanodrähten als geeigneter n-Typ Dotant erwies. Es zeigte sich jedoch, dass Sn massive Auswirkungen auf die Wachstumskinetik und die Nanodrahtmorphologie ausübt. Während ohne Sn das Wachstum Massentransport-limitiert ist, ist es bei Sn-Dotierung limitiert durch die Nukleationsrate. Folglich sind Sn-dotierte Nanodrähte deutlich kürzer und stärker getapert als undotierte. Daneben werden einige parasitäre, offenbar Sn-katalysierte Nanodrähte beobachtet. Diese Phänomenologie ist erstaunlich, da solche Effekte bei Sn-dotierten GaAs-Nanodrähten ausbleiben. Eine aufwendige Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften in Verbindung mit diversen elektronenstrahlinduzierten Methoden enthüllte, dass der VLS-gewachsene Kern n-dotiert ist, während die parasitär gewachsene Hülle p-dotiert ist. Wegen der unvorteilhaften Auswirkungen von Sn auf die Nanodrahtmorphologie und der amphoteren Dotierung, erscheint TEsSn für die meisten Anwendungen ungeeignet.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit betrifft das Wachstum ternärer Halbleiter. Da für ein hocheffizientes Tandem mit Si als Bottomzelle die ideale Bandlücke der Topzelle 1.72 eV beträgt, wurden die Materialsysteme GaPN und GaAsP eingehend untersucht. Verdünnt-Stickstoff-haltige Nanodrahtstrukturen besitzen wegen ihrer hohen chemischen Beständigkeit ein besonders hohes Potential für die solare Wasserspaltung. Bislang wurden solche Strukturen

ausschließlich mittels MBE präpariert. In dieser Arbeit gelang es erstmals, via MOVPE verdünnt-Stickstoff-haltige Nanodrahtstrukturen zu präparieren. Dabei wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Bei ersterem erfolgte der Einbau von Stickstoff während des Au-katalysierten VLS-Wachstums über die Zugabe von UDMH, welches der Standardpräkursor für Niedrigtemperatur-Wachstum ($< 700^\circ\text{C}$) von verdünnt-Stickstoff-haltigen III-V-Halbleitern ist. Es wurde ein positiver Einfluss von UDMH auf die Morphologie über einen weiten Parameterbereich festgestellt, welcher sich in einer Abnahme des Taperings äußert. Diese Abnahme wird der sterischen Hinderung von UDMH und dessen Fragmenten zugeschrieben. Eine Untersuchung der Kristallstruktur offenbarte, dass sowohl N-haltige als auch N-freie Nanodrähte die ZB-Struktur mit einer mittelhohen Stapelfehlerdichte aufweisen. Interessanterweise führt der Einbau von N zu Segmenten, die völlig frei von Stapelfehlern sind. Dieses Phänomen wird offenbar durch Versetzungen, welche diagonal zur Längsachse liegen, hervorgerufen.

Beim zweiten Ansatz erfolgte der Stickstoffeinbau beim VS-Wachstum von GaP(N)-Hüllen. Der Einbau von Stickstoff führte hier zu einer erheblichen Steigerung der Photolumineszenz (PL) im sichtbaren Bereich – teils um mehr als zwei Größenordnungen. Diese wird durch strahlende Rekombination an N-assoziierten tiefen Zuständen hervorgerufen. Band-zu-Band Rekombination hingegen bleibt bei beiden Ansätzen offenbar aus, weshalb sich zukünftige Arbeit der Reduktion von nicht-strahlenden Defektzentren widmen sollte. Da die Quantifizierung geringer Konzentrationen des leichten Stickstoffatoms in Nanodrahtstrukturen schwierig ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei eher ungewöhnliche Methoden etabliert: die erste basiert auf der sorgfältigen Analyse von HR-TEM Aufnahmen zur Extraktion der Gitterparameter; die zweite beruht auf einer N-assoziierten lokalen Schwingungsmode, deren Intensität in der Raman-Spektroskopie linear mit der N-Konzentration skaliert. Diese Ansätze ergeben für die VLS-gewachsenen GaPN-Nanodrähte N-Konzentrationen von bis zu 0.7%, während es bei den Kern-Mantel-Strukturen mehrere Prozent sind (trotz des geringeren UDMH-Angebots).

Des Weiteren wurde das Wachstum von GaAsP-Nanodrähten unterschiedlicher Zusammensetzung und hoher morphologischer Güte etabliert. Dies gelang über eine Anpassung der Präkursorflüsse und der Verwendung von axialen Heteroübergängen. Es wurde die Nanodraht-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Gruppe-V-Quellen-Verhältnisse untersucht, was für die MOVPE ein Novum darstellt. Es zeigte sich, dass die Reaktorbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Einbaukurve ausüben. Eine Untersuchung der PL zeigte, dass es gelang die Lage des Emissionsmaximums über einen weiten Bereich (1.42 – 2 eV) anzupassen.

Unter der Verwendung der besten GaP/Si-Heterosubstrate, angepasster Nanodrahtnukleation und teilweise von axialen Heteroübergängen konnten schließlich Anteile senkrechter Nanodrähte von über 97% erreicht werden. Dies betrifft die binären Halbleiter GaP und GaAs sowie die Halbleiterstrukturen mit den ternären Halbleitern GaAsP und GaPN. Dieser Erfolg bestätigt, dass im Rahmen dieser Arbeit entscheidende Entwicklungsschritte hin zu hocheffizienten III-V-Halbleiter/Si Tandemzellen vollbracht wurden. Zur tatsächlichen Realisierung eines solchen Tandems sind insbesondere die folgenden Aspekte von großer Bedeutung: Erzeugung von pn-Übergängen in ternären III-V-Nanodrahtstrukturen; Entwicklung von Tunnelioden für einen effizienten Stromtransport zwischen Si und den nanoskaligen III-V-Strukturen; und Schaffung von transparenten, großflächigen, ohmschen Kontakten zu den Nanodrähten.

A. Anhang

A.1 Substratpräparation

Bei der Durchführung sämtlicher Präparationsschritte wurden die Proben stets nur an den Kanten mit der Pinzette gegriffen und als Probenunterlage Reinraumentücher verwendet. Ablauf und Angaben zu Temperatur und Dauer einzelner Schritte sind in den nachfolgenden Tabellen genannt: in Tabelle A-1 für Reinigungsverfahren mit Lösungsmittel, in Tabelle A-2 Behandlung mit Königswasser. Bei den Reinigungsverfahren L1, L3 und L5 wurden die Proben nach der Acetonreinigung direkt (im nassen Zustand) in Isopropylalkohol gegeben. Die Spülung mit Wasser erfolgte mit einer Wasserbrause. Bei L6 und L7, hingegen wurde die Probe nach Aceton und Isopropylalkohol getrocknet: Im Falle von L6 durch die Restwärme der Probe; bei L7 mit Hilfe einer Stickstoffpistole. Durch die temperaturbedingte verringerte Viskosität der Lösungsmittel bei L6, ist es durch geschicktes Ausschütten des Lösungsmittels möglich die gesamte Flüssigkeit von der Oberfläche zu entfernen, wodurch potentielle Kontaminationen an der Oberfläche verringert werden.

Tabelle A-1: Reinigungsverfahren mit Lösungsmittel „L...“

	Art und Weise	Aceton	Isopropylalkohol	Wasser	Trocknung
L1	Becherglas im Ultraschallbad	15 min, RT	15 min, RT	45s Spülung	Stickstoffpistole
L3	Becherglas im Ultraschallbad	5 min, kochend (56 °C)	5 min, kochend (70 °C)	45s Spülung	Stickstoffpistole
L5	Becherglas im Ultraschallbad	5 min, kochend (56 °C)	5 min, kochend (70 °C)	90s Spülung	Stickstoffpistole
L6	Abdampfschale (Probe mit Pinzette gegriffen und bewegt)	30 s, kochend (56 °C)	30 s, kochend (70 °C)	–	Stickstoffpistole
L7	Abdampfschale (Probe mit Pinzette gegriffen und bewegt)	30 s, RT	30 s, RT	–	Stickstoffpistole

Für die Reinigung mit Königswasser K1 etc. wurden die Proben mit der Pinzette an den Kanten gegriffen und während des Eintauchens in Königswasser bewegt um ein möglichst gleichmäßiges Ätzen der Oberfläche zu ermöglichen. Anderweitig entstehen Unebenheiten, welche mit bloßem Auge sichtbar sind.

Tabelle A-2: Reinigungsverfahren mit Königswasser „K...“

	Ätzlösung	Dauer und Temperatur	Wasserspülung	Trocknung
K1	1HNO ₃ (65%):2HCl(37%):2H ₂ O	3 min, RT	45s	Stickstoffpistole
K4	1HNO ₃ (65%):2HCl(37%):6H ₂ O	3 min, RT	45s	Stickstoffpistole

Für die Deposition der Au-Partikel aus den Kolloidlösungen wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Vorgehensweisen untersucht (siehe Tabelle A-3). Jeweils wurde nach der Reinigung das Kolloid direkt auf die Probenoberfläche geträufelt bis diese (bis auf die Ecken) vollständig damit belegt war. Nach einer gewissen Verweildauer wurde das überschüssige Kolloid entweder direkt mit der Stickstoffpistole entfernt (N1) oder zuvor noch verdünnte Salzsäure zugegeben (S3 und S6). Die Verdünnung der Salzsäure bezieht sich auf eine Ausgangskonzentration von 37%.

Tabelle A-3: Au-Deposition aus der Kolloidlösung

	Dauer	Zugabe verdünnter Salzsäure	Trocknung
N1	60 s	nein	Stickstoffpistole
N2	160 s	nein	Stickstoffpistole
S2	60 s	nach 10 s mit HCl:H ₂ O ≈ 1:10	Stickstoffpistole
S3	120 s	nach 20 s mit HCl:H ₂ O = 1:10	Stickstoffpistole
S6	120 s	nach 20 s mit HCl:H ₂ O = 1:500	Stickstoffpistole

Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist in Form von Stickpunkten fachgebietsintern in dem Dokument „Substatpräparation, Checkliste“ im Verzeichnis „.../Auswertungen - shared\Nanowires (MS, CK, AN)“ zu finden.

A.2 Bestimmung von Neigungs- und azimutalen Winkeln

Die Ermittlung des Neigungswinkels α und des azimutalen Winkels φ von diagonalen Nanodrähten ist über SEM-Aufnahmen aus zwei verschiedenen Perspektiven möglich. Im Folgenden wird die mathematische Herleitung beschrieben, wie aus einer Draufsicht (Abbildung A.1(b)) und einer Aufnahme unter Verkipfung mit dem Winkel γ (Abbildung A.1(c)) die Winkelpaare ermittelt werden können.

Es sei \vec{p} der Vektor der einen zur Substratoberfläche geneigten Nanodraht in einem kartesischen Koordinatensystem beschreibt, wie in Abbildung A.1(a) gezeigt. Dann sind x_0 , y_0 und z_0 die zugehörigen Koordinaten, α sein Neigungswinkel zum Substrat und φ der azimutale Winkel relativ zur x-Achse. In einer Draufsicht entlang der Substratoberflächennormale \vec{n}_0 (Abbildung A.1(b)) lassen sich somit bereits zwei seiner Koordinaten (x_0 und y_0) ermitteln, und aus diesen der Azimutwinkel φ berechnen:

$$\varphi = \tan^{-1}(y_0/x_0) \quad (9.1)$$

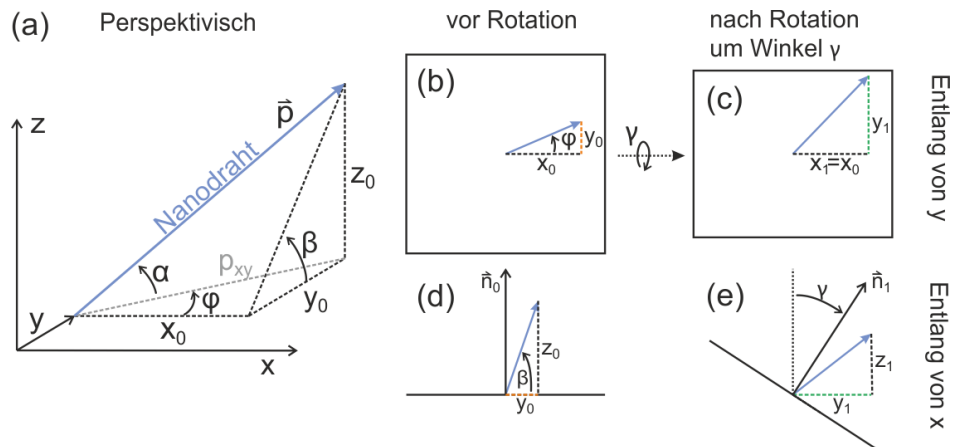


Abbildung A.1: Zur Substratoberfläche geneigter Nanodraht mit zugehörigen Winkeln und Längen aus verschiedenen Perspektiven gezeigt. Der Index 1 gibt an, dass es sich um Längen nach der Rotation um die x-Achse handelt.

Für die Bestimmung von z_0 und α muss die Nanodrahtprobe gedreht werden. Eine Drehung um die x-Achse um den Winkel γ , lässt sich die mit Hilfe der Rotationsmatrix R_x beschreiben. Die resultierenden Koordinaten sind mit dem Index 1 gekennzeichnet. Somit gilt:

$$R_x \cdot \vec{p} = R_x \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

mit

$$R_x(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & \sin \gamma \\ 0 & -\sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (9.3)$$

Multiplikation von R_x und \vec{p} ergibt im Konkreten:

$$R_x(\gamma) \cdot \vec{p} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & \sin \gamma \\ 0 & -\sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \cos \gamma + z_0 \sin \gamma \\ -y_0 \sin \gamma + z_0 \cos \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

Aus dem zweiten Eintrag lässt sich nun z_0 in Abhängigkeit von y_0 , y_1 und γ ermitteln:

$$y_0 \cos \gamma + z_0 \sin \gamma = y_1 \Leftrightarrow z_0 = \frac{y_1 - y_0 \cos \gamma}{\sin \gamma} \quad (9.5)$$

Aus Abbildung A.1(a) und dem Satz von Pythagoras errechnet sich die projizierte Länge von \vec{p} in die xy-Ebene zu $p_{xy} = \sqrt{x_0^2 + y_0^2}$. Weiter gilt: $\tan \alpha = z_0 / p_{xy}$. Damit lässt sich schließlich der Neigungswinkel α nach Einsetzen von Gleichung (9.5) errechnen zu:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{y_1 - y_0 \cos \gamma}{\sin \gamma \sqrt{x_0^2 + y_0^2}} \right) \quad (9.6)$$

A.3 AES an Sn-dotierten GaP-Substraten und -Nanodrähten

Abbildung A.2 zeigt AES-Messungen der Ga LMM Linien von (a) p-Typ ($N_A = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und (b) n-Typ ($N_D = 7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) GaP-Waferstücken. Es ist eine energetische Verschiebung von 1.7 eV zu sehen. Abbildung A.2(c) und (d) zeigen Messungen an einem Sn-dotierten Nanodraht, der auf ein Au-beschichtetes Si-Substrat transferiert wurde. Um möglichst nur den VLS-Kern zu adressieren, wurden Messungen möglichst nahe dem Au-Partikel ($< 50 \text{ nm}$ Entfernung) durchgeführt (Abbildung A.2(c)). Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die VS-gewachsene Hülle nicht-unwesentlich zum Signal bei dieser Messung beitrug, da die Hülldicke selbst bei einem Abstand von 50 nm, dem Taperingparameter von $\Delta r/\Delta l = 0.3 \text{ nm}/10 \text{ nm}$ zufolge, bereits 1.5 nm beträgt. Bei der in Abbildung A.2(d) gezeigten Messung, ist es hingegen äußerst wahrscheinlich, dass ausschließlich die VS-Hülle zum Messsignal beiträgt, da dort die Hülldicke dem Taperingparameter zufolge mehr als 20 nm beträgt, was deutlich über der mittleren freien Weglänge bei $\sim 1066 \text{ eV}$ liegt ($\sim 2.5 \text{ nm}$ [397]). Eine Betrachtung der Halbwertsbreiten bekräftigt die obigen Vermutungen. So gibt es nur geringe Abweichungen in der Halbwertsbreite in (a), (b) und (d), während sie (c) wesentlich größer ist, was auf die Anwesenheit weiterer Komponenten hinweist, die nicht aufgelöst werden können.

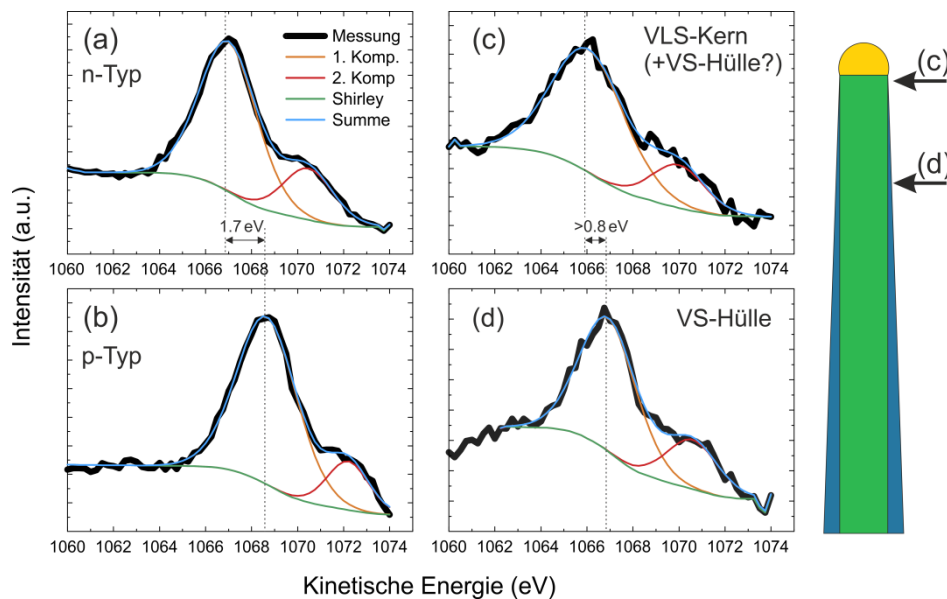


Abbildung A.2: AES-Spektren der Ga LMM Linie. Als Referenz wurde (a) n-Typ GaP und (b) p-Typ GaP vermessen. Ein auf ein Au-beschichtetes Si-Substrat transferierter Nanodraht wurde (c) unmittelbar unterhalb des Au-Partikels ($< 50 \text{ nm}$ Entfernung) und (d) in weiter Entfernung ($\sim 800 \text{ nm}$) davon vermessen. Die Messungen wurden Dr. G. Ecke (Fachgebiet Nanotechnologie) durchgeführt. Auf ein Sputtern der Probenoberfläche wurde stets verzichtet. Die Anpassung der Daten erfolgte mittels Voigt-Funktionen gleicher Form und Shirley-Hintergrund.

A.4 HR-XRD an VLS-gewachsenen GaP(N)-Nanodrähten

Die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD, engl. High Resolution X-ray Diffractometry) stellt die am weitesten verbreitete Methode dar, um die Zusammensetzung von planarem GaPN zu bestimmen. Auch bei Nanodrahtstrukturen hat sich die HRXRD als mächtiges

Verfahren zur Analyse der Zusammensetzung [392,398] und der Kristallstruktur erwiesen [359,360,387,399].

In dieser Arbeit wird die HRXRD auf GaP(N)-Nanodrähte aus Kapitel 8.1.1 angewandt, um Erkenntnisse über den Stickstoffeinbau und ihre Kristallstruktur zu gewinnen. Dazu wurde der (111)-Reflex in der Bragg-Brentano Geometrie (ω - 2θ -Konfiguration) vermessen. Das verwendete Diffraktometer (Bruker D8) arbeitet mit Cu $K\alpha$ -Strahlung und einem Punktdetektor. Für eine möglichst hohe Winkelauflösung wurde die kleinstmögliche Detektorschlitzweite von 0,1 mm gewählt. Die erhaltenen Diffraktogramme in Abbildung A.3 sind hinsichtlich ihrer Winkelposition durch Angleichen des Substratpeaks auf den für ZB GaP zu erwartenden Beugungswinkel von $\theta = 14.163$ korrigiert. Da sich das Signal von Substrat und der Nanodraht stark überlagern, wurden die Messdaten mit Pseudo-Voigt Profilen angenähert und so die Position des Nanodrahtsignals ermittelt.

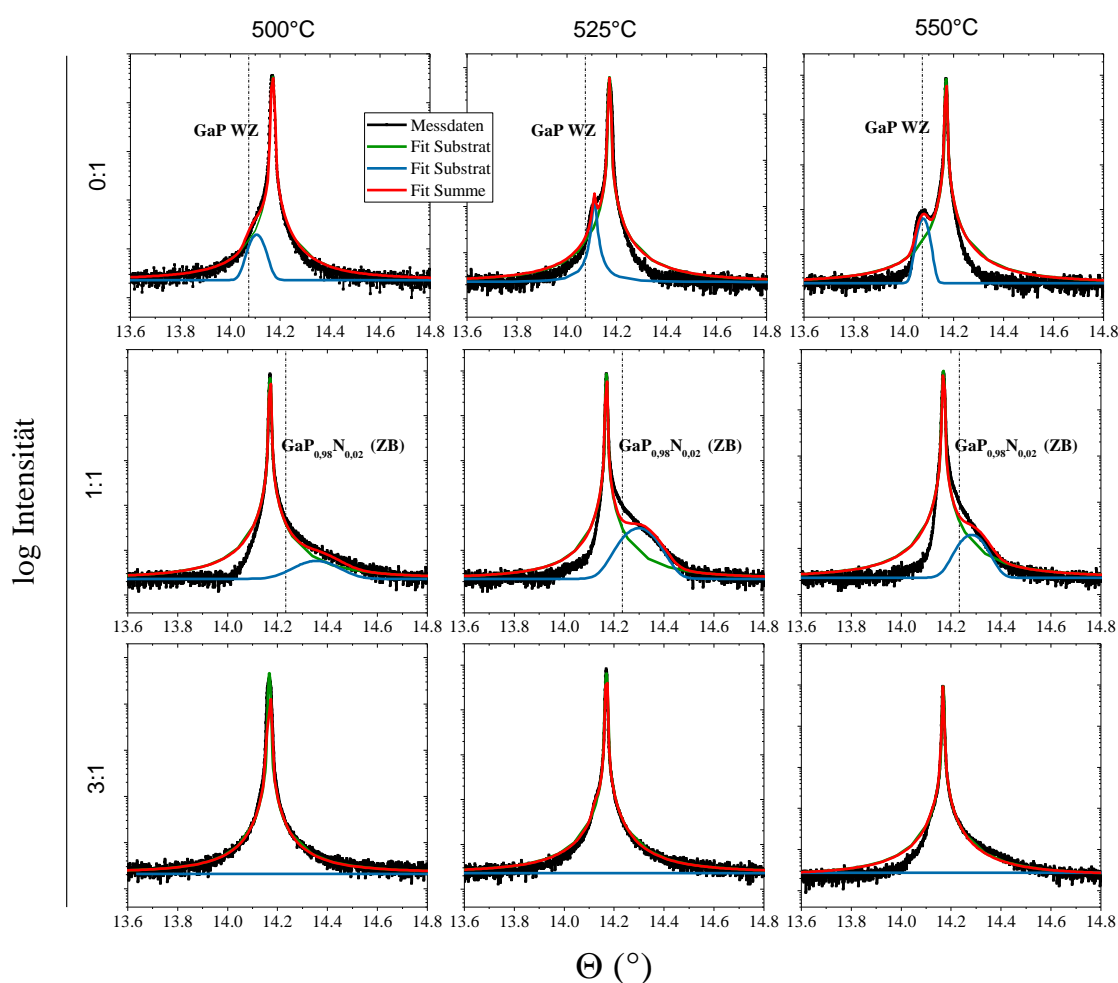


Abbildung A.3: Hochauflösende ω - 2θ -Röntgendiffraktogramme des (111)-Reflexes von GaP(N)-Nanodrähten auf GaP(111)B. Es handelt sich um die Proben aus Kapitel 8.1.1, bei welchen die Temperatur und das UDMH:TBP Verhältnis variiert wurden und 50 nm große Au-Partikel zum Einsatz kamen. Messabweichungen bzgl. des Beugungswinkels sind durch Angleichung der Substratpeaks auf den Beugungswinkel von Bulk ZB-GaP (14.169°) korrigiert. Die Messungen wurden von K. Peh durchgeführt.

In den Diffraktogrammen der Proben mit reinen GaP-Nanodrähten (a–c), befindet sich das Nanodrahtsignal bei Beugungswinkeln kleiner als dem des Substrats, wobei der Abstand mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Das heißt, dass der Netzebenenabstand in Wachstums-

richtung (d_{111} für Zinkblende (ZB) bzw. d_{002} für Wurtzit (WZ)) größer ist als der des Substrats und mit der Temperatur zunimmt. Ursache hierfür sind Stapelfehler, die im Extremfall eines reinen Wurtzitgitters (100% Hexagonalität) bei GaP eine Zunahme von $d_{111/002}$ um 0.66% relativ zum Zinkblendegitter (0% Hexagonalität) hervorrufen [134], was einer Abnahme von θ auf 14.069° entspricht (siehe gestrichelte Linie). Liu et al. fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der Hexagonalität und der Position des Beugungsmaximums [387]. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur gültig, wenn die Segmentlänge der reinen Phasen (ZB oder WZ) so klein ist, dass sich ein mittlerer Netzebenenabstand einstellt und entsprechend nur ein Beugungswinkel auftritt. Bei größeren Segmentlängen der Reinphasen, wie Studien von Schroth et al. zeigen, sind zwei separate Peaks zu beobachten, die umso schärfer sind je größer die mittlere Segmentlänge ist [360]. Da in den Diffraktogrammen der hier untersuchten Proben, Nanodraht- und Substratsignal sich stark überlagern und die mittleren Segmentlängen unbekannt sind, lassen sich keine konkreten Werte für die Hexagonalität nach dem Vorgehen von Liu et al. errechnen. Es sind lediglich folgende Aussagen möglich. Erstens: Es liegen polymorphe Nanodrähte vor, d.h. die Nanodrähte besitzen weder eine reine ZB noch eine reine WZ Struktur. Zweitens: die Hexagonalität nimmt mit der Temperatur zu. Dieser Trend wird auch in anderen Studien beobachtet [103,400].

Aus den Diffraktogrammen von Nanodrähten, die unter Zugabe von UDMH gewachsen wurden, lassen sich nur wenige eindeutige Schlüsse ziehen. Dies begründet sich zum einen darin, dass Änderungen des Netzebenenabstandes durch N-Einbau und durch Stapelfehler ähnlich groß sind und sich zum Teil aufheben. Zum anderen können Kern und Hülle des Nanodrahtes verschieden viel Stickstoff enthalten.

Bei UDMH:TBP = 1:1 ergeben sich für alle Temperaturen vergleichbare Diffraktogramme, bei welchen der Substratpeak eine Schulter bei größeren Winkeln aufweist, die teils relativ weit ausläuft. Diese Schulter lässt sich befriedigend mit Peaks annähern, deren Lage auf einen starken Einbau von N ($x \gg 2\%$) hinweisen. Da bei diesen Nanodrähten jedoch die Hülle ein relativ großes Volumen einnimmt (vgl. Abbildung 8.2(e)), ist nicht klar, in welchen Umfang die Schulter von einem (substitutionellen) N-Einbau in den Kern bzw. in die Hülle herrührt.

Auch für ein UDMH:TBP-Verhältnis von 3:1 sind die Diffraktogramme für die drei untersuchten Temperaturen sehr ähnlich. Hier scheint, dass der Substrat- und der Nanodrahtpeak direkt aufeinander liegen. Möglicherweise kompensieren sich gerade die Beiträge, die zu einer Verkleinerung (substitutioneller N-Einbau) bzw. einer Vergrößerung (Hexagonalität und nicht-substitutioneller N-Einbau) von $d_{111/002}$ führen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über die Untersuchung des (111)-Reflexes alleine nur eindeutige Aussagen zu reinen GaP-Nanodrähten treffen lassen. Bei Zugabe von N, sind diese – wenn überhaupt – nur über komplementäre Methoden möglich, wie beispielsweise TEM für die Bestimmung der Hexagonalität. Dies liegt daran, dass das Vegard'sche Gesetz zunehmend an Gültigkeit verliert, wenn der Anteil nicht-substitutionellen Stickstoffs zunimmt. Dieser sollte beim Nanodrahtwachstum wegen der tieferen Temperaturen [45,47] noch größer ausfallen als bei Schichtstrukturen, wo es bei 4% N bereits über 85% sein können [49].

Abkürzungsverzeichnis

AE	Auger-Elektronen
AES	Augerelektronen-Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl.</i> Atomic Force Microscopy)
ATR	<i>engl.</i> Attenuated Total Reflection
BAC	<i>engl.</i> Band-Anti-Crossing
CCD	<i>engl.</i> Charge-Coupled Device
DEZn	Diethylzink
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EBIC	Elektronenstrahlinduzierter Strom (<i>engl.</i> Electron Beam Induced Current)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (<i>engl.</i> Electron Energy Loss Spectroscopy)
FFT	Fourier-Transformierte (<i>engl.</i> Fast Fourier Transform)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HR	Hochauflösend (<i>engl.</i> High Resolution)
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
LBM	Leitungsbandminimum
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LVM	Lokale Schwingungsmode
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MFC	Masseflussregler (<i>engl.</i> Mass Flow Controller)
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie (<i>engl.</i> Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)
NLVM	Stickstoff-assoziierte lokale Schwingungsmode
PE	Primärelektronen
PL	Photolumineszenz
RAS	Reflektionsanisotropie-Spektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
RZD	Rotationszwillingdomäne
RZG	Rotationszwillingsgrenze
SE	Sekundärelektronen
SF	Stapelfehler
SORS	Raman-Streuung zweiter Ordnung (<i>engl.</i> Second Order Raman Scattering)
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>engl.</i> Scanning Tunneling Microscopy)
TBAs	Tertiärbutylarsin
TBCl	<i>tert</i> -Butylchlorid
TBP	Tertiärbutylphosphin
TE	Transmittierte Elektronen
TEGa	Triethylgallium

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TESn	Tetraethylzinn
TMGa	Trimethylgallium
TU-I	Technische Universität Ilmenau
UDE	Universität Duisburg-Essen
UDMH	Unsymmetrisches Dimethylhydrazin
UHV	Ultrahochvakuum
VLS	<i>engl.</i> Vapor-Liquid-Solid
VPE	Gasphasenepitaxie (<i>engl.</i> Vapor Phase Epitaxy)
VS	<i>engl.</i> Vapor-Solid
VSS	<i>engl.</i> Vapor-Solid-Solid
WR	Wachstumsrate
WZ	Wurtzit
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (<i>engl.</i> X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl.</i> X-ray Diffraction)

Probennummern

Die folgende Tabelle enthält die Bezeichnungen für die in den Abbildungen verwendeten Proben. Der Großbuchstabe steht für die verwendete MOVPE-Anlage: (W für „Wannsee“ (ältere modifizierte Anlage der TU-I), U für „UHV“ (neue modifizierte Anlage der TU-I), R für „Rotation“ (Anlage der TU-I mit Graphit-Teller) und M steht für die Anlage der UDE). Der Kleinbuchstabe (und manchmal auch ein anderes Kürzel) geben das jeweilige Substratstück wieder für den Fall, dass mehrere Proben gleichzeitig prozessiert wurden.

Abbildung 3.1	Oxid: F0019	Deox: U0303		
Abbildung 3.2	W3028			
Abbildung 3.3	(a)U0013	(b) W3029	(c) W2869	
Abbildung 3.4	(a-c) U0139			
Abbildung 3.5	(a) U0179	(b)U0178,80	...F0083, U0369	
Abbildung 3.6	(a) U0180	(b) U0369	(c) U0178	(d)“ Si(5.0µm..” (e) siehe (a-d)
Abbildung 3.7	(a) U0345,68	(b)U0345,68		
Abbildung 4.1	(e) W3237	(f) W3043	(g) U0081	(h) U0025
Abbildung 4.2	(a,b) W3028			
Abbildung 4.3	(a) W3730_c	(b) W3730_b	(c) W3730_a	
Abbildung 4.4	(a) W3043	(b) U0025		
Abbildung 4.5	(a) 3437	(b) 3425_0off	(c) W3572_110	(d) 3425_3off
Abbildung 4.6	(a) W3572_110			
Abbildung 4.7	(c,g,h) U0229			
Abbildung 5.1	(a) R0031_a	(b) R0031_b	(c) R0031_c	(d) R0031_d
Abbildung 5.2	(c) R0027_At13	(d) R0027_At11		
Abbildung 5.4	(a) W4055_a	(b) W3855_a	(c) W4056_a	(d) W4056_d
Abbildung 5.5	(a-d) W3729_c			
Abbildung 5.6	W4055,56			
Abbildung 5.8	(a) W3707_a	(c) W3693_a	(e) W3708_a	(a) W3707_b (d) W3693_b (f) W3708_b
Abbildung 5.9	(a) W3785_a	(b) W3694_a	(c) W3782_a	(d) W3784_a
Abbildung 5.10	W3700ff			
Abbildung 5.11	W3700ff			
Abbildung 5.12	W3707ff			
Abbildung 6.1	(a) W3730_a	(b) W3730_b	(c) W3729_a	(d) W3729_b
Abbildung 6.2	W3730_b			
Abbildung 6.3	W3730_a			
Abbildung 6.4	W3730_a			
Abbildung 6.5	W3730_a			
Abbildung 6.6	W3729_b			
Abbildung 6.7	W3729_b			
Abbildung 6.8	(a,d) W3729_b	(b,c) W3729_a		

Abbildung 6.9	(a) W3730_b	(b) W3729_b	(c) W3730_a	(d) W3729_a
Abbildung 6.11	(b) W3729_c			
Abbildung 6.13	W3729_c			
Abbildung 6.17	(a) W3906_a	(b) W3905_a		
Abbildung 6.19	(A) W3786	(B) W3787	(C) W3789	(D) W3788 (C*) W3810 (D*) W3796
Abbildung 6.20	W4104_b			
Abbildung 7.1	M4450			
Abbildung 7.2	M4450			
Abbildung 7.3	M4450			
Abbildung 7.4	M4586			
Abbildung 7.5	U0206			
Abbildung 7.6	(a) U0207_a	(b) U0206ff		
Abbildung 7.7	(a) W3782_a	(b) W3756_a	(c) W3757_a	(d) W3758_a (e) W3999_a
Abbildung 7.8	W3756,57,58_a			
Abbildung 7.9	(a) W4000_a	(b) W4000_a/b		
Abbildung 7.10	(a,b) W4000_a	(c) U0907		
Abbildung 7.11	(b) W4000_b	(c) W4000_a		
Abbildung 8.1	(a) W3886	(e) W3896	(i) W3902	
..	(b) W3894	(f) W3897	(j) W3903	
..	(c) W3893	(g) W3898	(k) W3904	
..	(d) W3895	(h) W3899		
Abbildung 8.7	(a,c) W3886	(b,d-g) W3893		
Abbildung 8.8	(a) W4052_a	(b) W3952_a		
Abbildung 8.9	(a) W3782_b	(b) W4049_a	(c) W3720_a	(d) W3721_b
Abbildung 8.10	W3760_b			
Abbildung 8.11	W3826_a			
Abbildung 8.12	W3826_a			
Abbildung 8.16	(a) W3925_a	(b) W3929_a		
Abbildung 8.17	(a) W3938	(b) W3944		
Abbildung 8.18	W4010ff			
Abbildung 8.19	(1) W3944	(2) W4010ff		
Abbildung A.2	(c,d) W4000_a			
Abbildung A.3	Vgl. Abb. 8.1			

Quellenverzeichnis

- [1] A. Paszuk, "Controlling Si(111) and Si(100) surfaces for subsequent GaP heteroepitaxy in CVD ambient", Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [2] W. Zhao, "Vierpunktmessungen an freistehenden Nanodrähten mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop", Technische Universität Ilmenau, 2017.
- [3] C. Koppka, "Wachstum und Charakterisierung von GaP/Si(111) Heterostrukturen für nanodraht-basierte optoelektronische Bauelemente", Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [4] S. Korte, "Ladungstransport durch Graphenschichten und GaAs Nanodrähte untersucht mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop", RWTH Aachen, 2013.
- [5] L. Winterfeld, "First-principle analysis of structural and optoelectric properties of selected solar cell materials", Technische Universität Ilmenau, 2019.
- [6] A. Maddison, "The World Economy: A Millennial Perspective", 2001.
- [7] F. Birol, "Key world energy statistics", 2017.
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>.
- [8] T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M.M.B. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley, "Summary for Policymakers", Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
- [9] B. Hewitson, A.C. Janetos, T.R. Carter, F. Girogi, R.G. Jones, W.-T. Kwon, L.O. Mearns, E.L.E. Schipper, M. van Aalst, "Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", in: Clim. Chang. 2014 – Impacts, Adapt. Vulnerability, Cambridge University Press, Cambridge and New York, 2014: pp. 1133–1197.
- [10] M.C. Urban, "Accelerating extinction risk from climate change", *Science*. **348** (2015) 571–573.
- [11] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676–677.
- [12] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", *Nat. Energy*. **2** (2017) 17032.
- [13] H. Wirth, "Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland", Fraunhofer ISE. (2018).
- [14] W. Shockley, H.J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510–519.
- [15] A. Richter, M. Hermle, S.W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells", *IEEE J. Photovoltaics*. **3** (2013) 1184–1191.
- [16] T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, "Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability", *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 323–356.
- [17] H. Kroemer, "Polar-on-nonpolar epitaxy", *J. Cryst. Growth*. **81** (1987) 193–204.
- [18] M. Vaisman, S. Fan, K. Nay Yaung, E. Perl, D. Martín-Martín, Z.J. Yu, M. Leilaieoun, Z.C. Holman, M.L. Lee, "15.3%-Efficient GaAsP Solar Cells on GaP/Si Templates", *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 1911–1918.
- [19] H. Döscher, O. Supplie, M.M. May, P. Sippel, C. Heine, A.G. Muñoz, R. Eichberger, H.-J. Lewerenz, T. Hannappel, "Epitaxial III-V films and surfaces for photoelectrocatalysis.",

- Chemphyschem. **13** (2012) 2899–909.
- [20] O. Supplie, "GaPN-on-Si(100) and buried interfaces: In situ spectroscopy during MOVPE growth", Humboldt-Universität zu Berlin, 2015.
 - [21] B. Kim, K. Toprasertpong, A. Paszuk, O. Supplie, Y. Nakano, T. Hannappel, M. Sugiyama, "GaAsP/Si tandem solar cells: Realistic prediction of efficiency gain by applying strain-balanced multiple quantum wells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **180** (2018) 303–310.
 - [22] J.F. Geisz, D.J. Friedman, "III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications", Semicond. Sci. Technol. **17** (2002) 769–777.
 - [23] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors", J. Appl. Phys. **94** (2003) 3675–3696.
 - [24] T.G. Deutsch, C.A. Koval, J.A. Turner, "III-V nitride epilayers for photoelectrochemical water splitting: GaPN and GaAsPN", J. Phys. Chem. B. **110** (2006) 25297–25307.
 - [25] T.G. Deutsch, J.L. Head, J.A. Turner, "Photoelectrochemical Characterization and Durability Analysis of GaInPN Epilayers", J. Electrochem. Soc. **155** (2008) B903.
 - [26] T. Hannappel, M.M. May, H.-J. Lewerenz, "Epitaxial III-V Thin Film Absorbers: Preparation, Efficient InP Photocathodes and Routes to High Efficiency Tandem Structures", in: H.-J. Lewerenz, L. Peter (Eds.), Photoelectrochem. Water Split. Mater. Process. Archit., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013: pp. 223–265.
 - [27] J.F. Geisz, J.M. Olson, D.J. Friedman, K.M. Jones, R.C. Reedy, M.J. Romero, "Lattice-matched GaNPAs-on-silicon tandem solar cells", in: Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2005., IEEE, 2005: pp. 695–698.
 - [28] S. Kurtz, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, A. Duda, N.H. Karam, R.R. King, J.H. Ermer, D.E. Joslin, "Modeling of electron diffusion length in GaInAsN solar cells", in: Conf. Rec. Twenty-Eighth IEEE Photovolt. Spec. Conf. - 2000 (Cat. No.00CH37036), IEEE, 2000: pp. 1210–1213.
 - [29] F. Glas, "Strain in Nanowires and Nanowire Heterostructures", in: A. Fontcuberta i Morral, S.A. Dayeh, C. Jagadish (Eds.), Semicond. Nanowires I Growth Theory (Semiconductors Semimetals, Vol. 93), 1st ed., Elsevier Inc., Waltham, San Diego, Oxford, London, 2015: pp. 79–123.
 - [30] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, T. Fukui, "Control of InAs nanowire growth directions on Si.", Nano Lett. **8** (2008) 3475–80.
 - [31] L. Cao, P. Fan, A.P. Vasudev, J.S. White, Z. Yu, W. Cai, J.A. Schuller, S. Fan, M.L. Brongersma, "Semiconductor nanowire optical antenna solar absorbers", Nano Lett. **10** (2010) 439–445.
 - [32] G. Grzela, R. Paniagua-Domínguez, T. Barten, Y. Fontana, J.A. Sánchez-Gil, J. Gómez Rivas, "Nanowire Antenna Emission", Nano Lett. **12** (2012) 5481–5486.
 - [33] J. Sun, C. Liu, P. Yang, "Surfactant-free, large-scale, solution-liquid-solid growth of gallium phosphide nanowires and their use for visible-light-driven hydrogen production from water reduction", J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 19306–19309.
 - [34] R.R. LaPierre, A.C.E. Chia, S.J. Gibson, C.M. Haapamaki, J. Boulanger, R. Yee, P. Kuyanov, J. Zhang, N. Tajik, N. Jewell, K.M.A. Rahman, "III-V nanowire photovoltaics: Review of design for high efficiency", Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett. **7** (2013) 815–830.
 - [35] G. Otnes, M.T. Borgström, "Towards high efficiency nanowire solar cells", Nano Today. **12** (2017) 31–45.
 - [36] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M.H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H.Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, M.T. Borgström,

- "InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit.", *Science*. **339** (2013) 1057.
- [37] I. Aberg, G. Vescovi, D. Asoli, U. Naseem, J.P. Gilboy, C. Sundvall, A. Dahlgren, K.E. Svensson, N. Anttu, M.T. Bjork, L. Samuelson, "A GaAs nanowire array solar cell with 15.3% efficiency at 1 sun", *IEEE J. Photovoltaics*. **6** (2016) 185–190.
 - [38] M. Yoshimura, E. Nakai, K. Tomioka, T. Fukui, "Indium Phosphide Core–Shell Nanowire Array Solar Cells with Lattice-Mismatched Window Layer", *Appl. Phys. Express*. **6** (2013) 052301.
 - [39] G. Mariani, A.C. Scofield, C.-H. Hung, D.L. Huffaker, "GaAs nanopillar-array solar cells employing in situ surface passivation.", *Nat. Commun*. **4** (2013) 1497.
 - [40] M. Yao, S. Cong, S. Arab, N. Huang, M.L. Povinelli, S.B. Cronin, P.D. Dapkus, C. Zhou, "Tandem Solar Cells Using GaAs Nanowires on Si: Design, Fabrication, and Observation of Voltage Addition", *Nano Lett*. **15** (2015) 7217–7224.
 - [41] K. Momma, F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr*. **44** (2011) 1272–1276.
 - [42] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *J. Appl. Phys*. **89** (2001) 5815–5875.
 - [43] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", *Zeitschrift Für Phys*. **5** (1921) 17–26.
 - [44] G.B. Stringfellow, "Calculation of the Solubility and Solid-Gas Distribution Coefficient of N in GaP", *J. Electrochem. Soc*. **2** (1972) 1780–1782.
 - [45] S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, Y. Shiraki, "Metalorganic vapor phase epitaxy of GaPN alloys on GaP", *Appl. Phys. Lett*. **63** (1993) 3506–3508.
 - [46] E. Ayşe, "Dilute III-V Nitride Semiconductor and Material Systems", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2008.
 - [47] W.G. Bi, C.W. Tu, "N incorporation in GaP and band gap bowing of GaN_xP_{1-x}", *Appl. Phys. Lett*. **69** (1996) 3710–3712.
 - [48] J.F. Geisz, R.C. Reedy, B.M. Keyes, W.K. Metzger, "Unintentional carbon and hydrogen incorporation in GaNP grown by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*. **259** (2003) 223–231.
 - [49] H. Jussila, K.M. Yu, J. Kujala, F. Tuomisto, S. Nagarajan, J. Lemettinen, T. Huhtio, T.O. Tuomi, H. Lipsanen, M. Sopanen, "Substitutionality of nitrogen atoms and formation of nitrogen complexes and point defects in GaPN alloys", *J. Phys. D: Appl. Phys*. **47** (2014) 075106.
 - [50] W. Shan, K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J.W. Ager, E.E. Haller, "Band anticrossing in dilute nitrides", *J. Phys. Condens. Matter*. **16** (2004) S3355–S3372.
 - [51] H.P. Xin, C.W. Tu, Y. Zhang, A. Mascarenhas, "Effects of nitrogen on the band structure of GaN_xP_{1-x} alloys", *Appl. Phys. Lett*. **76** (2000) 1267.
 - [52] P.R.C. Kent, A. Zunger, "Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys", *Phys. Rev. B*. **64** (2001) 115208.
 - [53] S. Dudy, A. Zunger, M. Felici, a. Polimeni, M. Capizzi, H. Xin, C. Tu, "Nitrogen-induced perturbation of the valence band states in GaP_{1-x}N_x alloys", *Phys. Rev. B*. **74** (2006) 155303.
 - [54] I.A. Buyanova, W.M. Chen, C.W. Tu, "Defects in dilute nitrides", *J. Phys. Condens. Matter*. **16** (2004) S3027–S3035.

- [55] S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M.C. Larson, "Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal", *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 4401–4406.
- [56] W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, J. Decker, "Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1094–1096.
- [57] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager, E.E. Haller, H.P. Xin, C.W. Tu, "Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3251–3253.
- [58] I.A. Buyanova, G. Pozina, J.P. Bergman, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu, "Time-resolved studies of photoluminescence in GaN_xP_{1-x} alloys: Evidence for indirect-direct band gap crossover", *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 52–54.
- [59] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, "Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide", *Phys. Rev.* **150** (1966) 680–689.
- [60] Y. Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H. Xin, C. Tu, "Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP:N: An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band", *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 4493–4500.
- [61] H. Yaguchi, S. Miyoshi, H. Arimoto, S. Saito, H. Akixama, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito, "Nitrogen concentration dependence of photoluminescence decay time in GaP_{1-x}N_x alloys", *Solid-* **41** (1997) 231–233.
- [62] I.A. Buyanova, G.Y. Rudko, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu, "Radiative recombination mechanism in GaN_xP_{1-x} alloys", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1740.
- [63] O. Rubel, S.D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W.W. Rühle, P. Thomas, K. Volz, W. Stolz, "Model of temperature quenching of photoluminescence in disordered semiconductors and comparison to experiment", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73** (2006) 233201–1.
- [64] C. Karcher, K. Jandieri, B. Kunert, R. Fritz, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, S.D. Baranovskii, W. Heimbrod, "Double-scaled disorder in Ga(N,As,P)/GaP multiquantum wells", *J. Lumin.* **133** (2013) 125–128.
- [65] K. Jandieri, C. Jurecka, J. Ohlmann, A. Beyer, B. Kunert, S.D. Baranovskii, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, "Hopping relaxation of photo-excited excitons in Ga(NAsP) bulk structure", *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **8** (2011) 163–168.
- [66] M. Felici, A. Polimeni, A. Miriametro, M. Capizzi, H.P. Xin, C.W. Tu, "Free carrier and/or exciton trapping by nitrogen pairs in dilute GaP_{1-x}N_x", *Phys. Rev. B.* **71** (2005) 045209.
- [67] H. Mariette, "Picosecond spectroscopy in III-V compounds and alloy semiconductors", *Phys. B.* **146B** (1987) 286–303.
- [68] G. Éthier-Majcher, P. St-Jean, A. Bergeron, A.-L. Phaneuf-L'Heureux, S. Roorda, S. Francoeur, "Photoluminescence from single nitrogen isoelectronic centers in gallium phosphide produced by ion implantation", *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 034307.
- [69] P.R.C. Kent, A. Zunger, "Evolution of III-V Nitride Alloy Electronic Structure: The Localized to Delocalized Transition", *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2613–2616.
- [70] G. Leibinger, V. Gottschalch, M. Schubert, G. Benndorf, R. Schwabe, "Evolution of the optical properties of III-V nitride alloys: Direct band-to-band transitions", *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 245207.
- [71] I.A. Buyanova, M. Izadifard, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu, "Experimental evidence for N-induced strong coupling of host conduction band states in GaN_xP_{1-x}: Insight into the dominant mechanism for giant band-gap bowing", *Phys. Rev. Lett.* **69** (2004) 201303.

- [72] Y. Zhang, B. Fluegel, M.C. Hanna, J.F. Geisz, L.W. Wang, A. Mascarenhas, "Effects of heavy nitrogen doping in III-V semiconductors - How well does the conventional wisdom hold for the dilute nitrogen "III-V-N alloys"?", *Phys. Status Solidi Basic Res.* **240** (2003) 396–403.
- [73] B. Fluegel, Y. Zhang, J.F. Geisz, A. Mascarenhas, "Confirmation of the impurity-band model for GaP1-xNx", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72** (2005) 1–4.
- [74] S. Yoon, J. Geisz, S.-H. Han, A. Mascarenhas, M. Rübhausen, B. Schulz, "Resonant Raman scattering spectroscopy of GaP1-xNx and GaAs1-xNx in the ultraviolet range", *Phys. Rev. B.* **71** (2005) 1–5.
- [75] B. Fluegel, Y. Zhang, J.F. Geisz, A. Mascarenhas, "Impurity-Band Model for GaP1-xNx", in: *Proc. 2005 DOE Sol. Energy Technol.*, 2005.
- [76] D. Dagnelund, Y.Q. Huang, C.W. Tu, H. Yonezu, I.A. Buyanova, W.M. Chen, "Dual-wavelength excited photoluminescence spectroscopy of deep-level hole traps in Ga(In)NP", *J. Appl. Phys.* **117** (2015).
- [77] W.M. Chen, I.A. Buyanova, C.W. Tu, H. Yonezu, "Point defects in dilute nitride III-N-As and III-N-P", *Phys. B Condens. Matter.* **376–377** (2006) 545–551.
- [78] I.A. Buyanova, W.M. Chen, C.W. Tu, "Defects in dilute nitrides", *J. Phys. Condens. Matter.* **16** (2004) S3027–S3035.
- [79] N.Q. Thinh, I.P. Vorona, I.A. Buyanova, W.M. Chen, S. Limpijumnong, S.B. Zhang, Y.G. Hong, H.P. Xin, C.W. Tu, A. Utsumi, Y. Furukawa, S. Moon, A. Wakahara, H. Yonezu, "Properties of Ga-interstitial defects in AlxGa1-xNyP1-y", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71** (2005) 1–9.
- [80] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Oila, K. Saarinen, "Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN", *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 40.
- [81] A. Janotti, S.-H. Wei, S.B. Zhang, S. Kurtz, C.G. Van de Walle, "Interactions between nitrogen, hydrogen, and gallium vacancies in GaAs1-xNx alloys", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **67** (2003) 161201(R).
- [82] S. Almosni, P. Rale, C. Cornet, M. Perrin, L. Lombez, A. Létoublon, K. Tavernier, C. Levallois, T. Rohel, N. Bertru, J.F. Guillemoles, O. Durand, "Correlations between electrical and optical properties in lattice-matched GaAsPN/GaP solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **147** (2016) 53–60.
- [83] I. Markov, "Crystal Growth for Beginners; Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy", 1st ed., World Scientific, Singapore, 1995.
- [84] V.G. Dubrovskii, "Theory of VLS Growth of Compound Semiconductors", in: *Semicond. Semimetals*, 1st ed., 2015: pp. 1–78.
- [85] Stringfellow, "Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice", 2nd ed., 1999.
- [86] D.L. Smith, "Thin-film deposition: principles and practice", McGraw Hill/Irwin Professional, New York, 1995. <https://trove.nla.gov.au/work/29843827?q&versionId=36248244>.
- [87] R.S. Wagner, W.C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth", *Appl. Phys. Lett.* **4** (1964) 89.
- [88] J. Johansson, C.P.T. Svensson, T. Mårtensson, L. Samuelson, W. Seifert, "Mass transport model for semiconductor nanowire growth.", *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 13567–71.
- [89] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N. V. Sibirev, Y.B. Samsonenko, V.M. Ustinov, "Diffusion-induced growth of GaAs nanowhiskers during molecular beam epitaxy: Theory and experiment", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71** (2005)

- 5–7.
- [90] M.C. Plante, R.R. LaPierre, "Analytical description of the metal-assisted growth of III–V nanowires: Axial and radial growths", *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 114304.
 - [91] S.A. Dayeh, E.T. Yu, D. Wang, "Surface Diffusion and Substrate- Nanowire Adatom Exchange in InAs Nanowire Growth", *Nano Lett.* **9** (2009) 1967–1972.
 - [92] L.E. Jensen, M.T. Björk, S. Jeppesen, A.I. Persson, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, "Role of surface diffusion in chemical beam epitaxy of InAs nanowires", *Nano Lett.* **4** (2004) 1961–1964.
 - [93] A.I. Persson, L.E. Fröberg, S. Jeppesen, M.T. Björk, L. Samuelson, "Surface diffusion effects on growth of nanowires by chemical beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* **101** (2007).
 - [94] T. Letzig, H.-J. Schimper, T. Hannappel, F. Willig, "P-H bonds in the surface unit cell of P-rich ordered InP(001) grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Phys. Rev. B.* **71** (2005) 033308.
 - [95] V.G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, "General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius", *J. Cryst. Growth.* **304** (2007) 504–513.
 - [96] C. Lobo, R. Leon, "InGaAs island shapes and adatom migration behavior on (100), (110), (111), and (311) GaAs surfaces", *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 4168–4172.
 - [97] T. Sugaya, T. Nakagawa, Y. Sugiyama, Y. Tanuma, K. Yonei, "Difference in Diffusion Length of Ga Atoms under As₂ and As₄ Flux in Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5670–5673.
 - [98] J.H. Neave, P.J. Dobson, B.A. Joyce, J. Zhang, "Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces — a new approach to surface diffusion measurements", *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 100–102.
 - [99] Y. Nomura, Y. Morishita, S. Goto, Y. Katayama, T. Isu, "Surface diffusion length of Ga adatoms on (-1-1-1)B surfaces during molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1123–1125.
 - [100] M.T. Borgström, G. Immink, B. Ketelaars, R. Algra, E.P. a M. Bakkers, "Synergetic nanowire growth.", *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 541–4.
 - [101] J. Bauer, V. Gottschalch, H. Paetzelt, G. Wagner, B. Fuhrmann, H.S. Leipner, "MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires", *J. Cryst. Growth.* **298** (2007) 625–630.
 - [102] F. Glas, J.-C. Harmand, G. Patriarche, "Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors?", *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 146101.
 - [103] H.J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, "Phase Perfection in Zinc Blende and Wurtzite III–V Nanowires Using Basic Growth Parameters", *Nano Lett.* **10** (2010) 908–915.
 - [104] S. Assali, L. Gagliano, D.S. Oliveira, M.A. Verheijen, S.R. Plissard, L.F. Feiner, E.P.. A.M. Bakkers, "Exploring Crystal Phase Switching in GaP Nanowires", *Nano Lett.* **15** (2015) 8062–8069.
 - [105] V.G. Dubrovskii, J. Grecenkov, "Zeldovich Nucleation Rate, Self-Consistency Renormalization, and Crystal Phase of Au-catalyzed GaAs Nanowires", *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 340–347.
 - [106] R.E. Algra, M.A. Verheijen, L.-F. Feiner, G.G.W. Immink, R. Theissmann, W.J.P. Van Enckevort, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers, "Paired twins and {11-2} morphology in GaP nanowires", *Nano Lett.* **10** (2010) 2349–2356.

- [107] S. Breuer, L.-F. Feiner, L. Geelhaar, "Droplet bulge effect on the formation of nanowire side facets", *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 2749–2755.
- [108] N. Jiang, J. Wong-Leung, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, "Understanding the true shape of Au-catalyzed GaAs nanowires", *Nano Lett.* **14** (2014) 5865–5872.
- [109] N. V. Sibirev, M.A. Timofeeva, A.D. Bol'shakov, M. V Nazarenko, V.G. Dubrovskii, "Surface energy and crystal structure of nanowhiskers of III–V semiconductor compounds", *Phys. Solid State.* **52** (2010) 1531–1538.
- [110] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, M. Scheffler, "GaAs equilibrium crystal shape from first principles", *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 8844–8855.
- [111] A. Zangwill, "Physics at Surfaces", Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [112] F. Glas, "Chemical potentials for Au-assisted vapor-liquid-solid growth of III-V nanowires", *J. Appl. Phys.* **108** (2010).
- [113] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.-C. Harmand, "Predictive modeling of self-catalyzed III-V nanowire growth", *Phys. Rev. B.* **88** (2013) 195304.
- [114] V.A. Nebol'sin, A.A. Shchetinin, "Role of Surface Energy in the Vapor – Liquid – Solid Growth of Silicon", *Inorg. Mater.* **39** (2003) 899–903.
- [115] J. Wallentin, M. Ek, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.T. Borgström, "Changes in contact angle of seed particle correlated with increased zincblende formation in doped InP nanowires.", *Nano Lett.* **10** (2010) 4807–12.
- [116] V.G. Dubrovskii, "Physical consequences of the equivalence of conditions for the steady-state growth of nanowires and the nucleation on triple phase line", *Tech. Phys. Lett.* **37** (2011) 53–57.
- [117] V. a. Nebol'sin, a. a. Shchetinin, "Role of Surface Energy in the Vapor – Liquid – Solid Growth of Silicon", *Inorg. Mater.* **39** (2003) 899–903.
- [118] B.A. Wacaser, K.A. Dick, J. Johansson, M.T. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, "Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires", *Adv. Mater.* **21** (2009) 153–165.
- [119] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, "Size- and shape-controlled GaAs nano-whiskers grown by MOVPE: A growth study", *J. Cryst. Growth.* **260** (2004) 18–22.
- [120] O. Salehzadeh, S.P. Watkins, "Control of GaAs nanowire morphology by group III precursor chemistry", *J. Cryst. Growth.* **325** (2011) 5–9.
- [121] C.T. Campbell, J.C. Sharp, Y.X. Yao, E.M. Karp, T.L. Silbaugh, "Insights into catalysis by gold nanoparticles and their support effects through surface science studies of model catalysts", *Faraday Discuss.* **152** (2011) 227.
- [122] M.A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet, M.T. Borgström, E.P.A.M. Bakkers, "Growth kinetics of heterostructured GaP-GaAs nanowires.", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1353–9.
- [123] A.D. Gamalski, C. Ducati, S. Hofmann, "Cyclic Supersaturation and Triple Phase Boundary Dynamics in Germanium Nanowire Growth", *J. Phys. Chem. C.* **115** (2011) 4413–4417.
- [124] V.G. Dubrovskii, "Mono- and polynucleation, atomistic growth, and crystal phase of III-V nanowires under varying group V flow", *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 204702.
- [125] G.J. Ackland, "High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors", *Reports Prog. Phys.* **64** (2001) 483–516.
- [126] F. Glas, "A simple calculation of energy changes upon stacking fault formation or local crystalline phase transition in semiconductors", *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 093520.
- [127] V. Pankoke, P. Kratzer, S. Sakong, "Calculation of the diameter-dependent polytypism in

- GaAs nanowires from an atomic motif expansion of the formation energy", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84** (2011) 1–8.
- [128] H.J. Joyce, Q. Gao, H. Hoe Tan, C. Jagadish, Y. Kim, J. Zou, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, P. Parkinson, M.B. Johnston, "III–V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications", *Prog. Quantum Electron.* **35** (2011) 23–75.
- [129] R.E. Algra, M.A. Verheijen, M.T. Borgström, L.-F. Feiner, G. Immink, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers, "Twinning superlattices in indium phosphide nanowires.", *Nature.* **456** (2008) 369–72.
- [130] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito, "An empirical potential approach to wurtzite-zinc-blende polytypism in group III-V semiconductor nanowires", *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **45** (2006) 4–8.
- [131] R.E. Algra, M. a Verheijen, M.T. Borgström, L.-F. Feiner, G. Immink, W.J.P. van Enckevort, E. Vlieg, E.P. a M. Bakkers, "Twinning superlattices in indium phosphide nanowires.", *Nature.* **456** (2008) 369–72.
- [132] S. Lehmann, J. Wallentin, D. Jacobsson, K. Deppert, K.A. Dick, "A general approach for sharp crystal phase switching in InAs, GaAs, InP, and GaP nanowires using only group V flow", *Nano Lett.* **13** (2013) 4099–4105.
- [133] H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, M.A. Fickenscher, S. Perera, T.B. Hoang, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, X. Zhang, J. Zou, "Unexpected benefits of rapid growth rate for III-V nanowires.", *Nano Lett.* **9** (2009) 695–701.
- [134] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M.A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers, "Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires.", *Nano Lett.* **13** (2013) 1559–63.
- [135] W. Prost, "Technologie der III/V-Halbleiter", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1997.
- [136] S. Heinze, "Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung homoepitaktischer ZnO-Schichten", Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2009.
- [137] A. Lysov, "Wachstum und optische Charakterisierung von Nanodraht – basierten Lichtemittern und photovoltaischen Bauelementen", (2014).
- [138] T. Hannappel, S. Visbeck, L. Töben, F. Willig, "Apparatus for investigating metalorganic chemical vapor deposition-grown semiconductors with ultrahigh-vacuum based techniques", *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 1297.
- [139] E.F. Schubert, "Doping in III-V Semiconductors", 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [140] C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, O. Gorochoy, "Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO", *J. Cryst. Growth.* **311** (2009) 1411–1415.
- [141] Y. Kawaguchi, K. Nakashima, "Sn doping for InP and InGaAs grown by metalorganic molecular beam epitaxy using tetraethyltin", *J. Cryst. Growth.* **95** (1989) 181–184.
- [142] H. Stange, "Präparation und Analyse von GaPN-Schichten auf Si(001)", Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [143] E. Bourret-Courchesne, Q. Ye, D.W. Peters, J. Arnold, M. Ahmed, S.J.C. Irvine, R. Kanjolia, L.M. Smith, S.A. Rushworth, "Pyrolysis of dimethylhydrazine and its co-pyrolysis with triethylgallium", *J. Cryst. Growth.* **217** (2000) 47–54.
- [144] Q.T. Thieu, T. Inamoto, S. Kuboya, K. Onabe, "Pyrolysis of dimethylhydrazine for the MOVPE growth of GaN and InN monitored by in-situ quadrupole mass spectrometry",

- Phys. Status Solidi. **10** (2013) 405–408.
- [145] R.T. Lee, G.B. Stringfellow, "Pyrolysis of 1,1 dimethylhydrazine for OMVPE growth", J. Electron. Mater. **28** (1999) 963–969.
 - [146] S.H. Li, N.I. Buchan, C.A. Larsen, G.B. Stringfellow, "OMVPE growth mechanism for GaP using tertiarybutylphosphine and trimethylgallium", J. Cryst. Growth. **96** (1989) 906–914.
 - [147] Y. Leng, "Materials Characterization. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods", 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
 - [148] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, L.E. Cartwright, "Electron Microscopy and Analysis", 3rd ed., Taylor & Francis, London, 2000.
 - [149] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S.M. Stevens, H. Sung, M. Cho, L. Han, S. Che, M.W. Anderson, F. Schüth, H. Deng, O.M. Yaghi, Z. Liu, H. Young, A. Stein, K. Sakamoto, R. Ryoo, O. Terasaki, "Progress in Solid State Chemistry Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials", Prog. Solid State Chem. **42** (2014) 1–21.
 - [150] H. Seiler, "Secondary electron emission in the scanning electron microscope", J. Appl. Phys. **54** (1983).
 - [151] B. Prévot, J. Wagner, "Raman characterization of semiconducting materials and related structures", Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **22** (1991) 245–319.
 - [152] M. Grundmann, "The Physics of Semiconductors", Springer, Springer Berlin Heidelberg New York, 2006.
 - [153] H. Ibach, H. Lüth, "Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen.", 6th ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002.
 - [154] B. Pajot, B. Clerjaud, "Optical Absorption of Impurities and Defects in Semiconducting Crystals", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
 - [155] J.J. Boland, "Scanning tunnelling microscopy of the interaction of hydrogen with silicon surfaces", Adv. Phys. **42** (1993) 129–171.
 - [156] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A. V Zotov, M. Katayama, "Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces", Surf. Sci. Rep. **35** (1999) 1–69.
 - [157] M. Dürr, U. Höfer, "Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces", Surf. Sci. Rep. **61** (2006) 465–526.
 - [158] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, "Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction", Surf. Sci. **164** (1985) 367–392.
 - [159] K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa, T. Hanawa, "Elastic recoil detection analysis of hydrogen adsorbed on solid surfaces", Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. **45** (1990) 199–202.
 - [160] T. Sakurai, H.D. Hagstrum, "Chemisorption of atomic hydrogen on the silicon (111)7×7 surface", Phys. Rev. B. **12** (1975) 5349–5354.
 - [161] J.J. Boland, "Nature of the hydride species on the hydrogenated silicon (111)-(7x7) surface", J. Phys. Chem. **95** (1991) 1521–1524.
 - [162] J.J. Boland, "The driving force behind the chemistry of hydrogen on the Si(111)-7×7 surface", J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **9** (1991) 764.
 - [163] K. Mortensen, D.M. Chen, P.J. Bedrossian, J.A. Golovchenko, F. Besenbacher, "Two reaction channels directly observed for atomic hydrogen on the Si(111)-7×7 surface", Phys. Rev. B. **43** (1991) 1816–1819.

- [164] F. Owman, P. Mårtensson, "STM study of Si(111)1×1-H surfaces prepared by in situ hydrogen exposure", *Surf. Sci.* **303** (1994) L367–L372.
- [165] F. Owman, P. Mårtensson, "STM study of structural defects on in situ prepared Si(111)1×1-H surfaces", *Surf. Sci.* **324** (1995) 211–225.
- [166] P. Bratu, U. Höfer, "Phonon-Assisted Sticking of Molecular Hydrogen on Si(111)-(7×7)", *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1625–1628.
- [167] W. Zhao, M. Steidl, A. Paszuk, S. Brückner, A. Dobrich, O. Supplie, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Analysis of the Si(111) surface prepared in chemical vapor ambient for subsequent III-V heteroepitaxy", *Appl. Surf. Sci.* **392** (2017) 1043–1048.
- [168] H. Döscher, S. Brückner, T. Hannappel, "Investigation of oxide removal from Si(100) substrates in dependence of the MOVPE process gas ambient", *J. Cryst. Growth.* **318** (2011) 563–569.
- [169] M.S. Hegde, R. Caracciolo, K.S. Hatton, J.B. Wachtman, "Electronic structure and bonding in silicon oxynitride films: An XPS study", *Appl. Surf. Sci.* **37** (1989) 16–24.
- [170] T.L. Barr, "An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films", *Appl. Surf. Sci.* **15** (1983) 1–35.
- [171] J.A. Schaefer, W. Göpel, "Initial stages of oxidation of Si{100}(2×1): A combined vibrational (EELS) and electron binding energy (XPS) study", *Surf. Sci.* **155** (1985) 535–552.
- [172] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface", *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1272–1281.
- [173] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", 2nd ed., Physical Electronics, Eden Prairie, 1995.
- [174] A. Dobrich, P. Kleinschmidt, H. Döscher, T. Hannappel, "Quantitative investigation of hydrogen bonds on Si(100) surfaces prepared by vapor phase epitaxy", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **29** (2011) 04D114.
- [175] P. Jakob, Y.J. Chabal, "Chemical etching of vicinal Si(111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions", *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 2897–2909.
- [176] S. Watanabe, "Chemical structure and surface phonons associated with H on Si", *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 5965.
- [177] H. Döscher, A. Dobrich, S. Brückner, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Si(100) surfaces in a hydrogen-based process ambient", *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 1–4.
- [178] R.L. Cicero, C.E.D. Chidsey, G.P. Lopinski, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow, "Olefin additions on H-Si(111): Evidence for a surface chain reaction initiated at isolated dangling bonds", *Langmuir.* **18** (2002) 305–307.
- [179] L.J. Giling, H.H.C. De Moor, W.P.J.H. Jacobs, A.A. Saaman, "Adsorption on Si(111) during CVD of silicon from silane: The effect of temperature, bond strength, supersaturation and pressure", *J. Cryst. Growth.* **78** (1986) 303–321.
- [180] A. Paszuk, S. Brückner, M. Steidl, W. Zhao, A. Dobrich, O. Supplie, P. Kleinschmidt, W. Prost, T. Hannappel, "Controlling the polarity of metalorganic vapor phase epitaxy-grown GaP on Si(111) for subsequent III-V nanowire growth", *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 231601.
- [181] S. Brückner, H. Döscher, P. Kleinschmidt, O. Supplie, A. Dobrich, T. Hannappel, "Anomalous double-layer step formation on Si(100) in hydrogen process ambient", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86** (2012).

- [182] M. Lublow, T. Stempel, K. Skorupska, A.G. Muñoz, M. Kanis, H.J. Lewerenz, "Morphological and chemical optimization of ex situ NH₄F (40%) conditioned Si(111)-(1×1):H", *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 062112.
- [183] D. Haneman, "Semiconductor surfaces", *Adv. Phys.* **31** (1982) 165–194.
- [184] S. Brückner, O. Supplie, A. Dobrich, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Control Over Dimer Orientations on Vicinal Si(100) Surfaces in Hydrogen Ambient: Kinetics Versus Energetics", *Phys. Status Solidi.* **1700493** (2017) 1700493.
- [185] D.E. Aspnes, A.A. Studna, "Anisotropies in the Above—Band-Gap Optical Spectra of Cubic Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1956–1959.
- [186] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, J. Bernholc, "Understanding reflectance anisotropy: Surface-state signatures and bulk-related features", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **18** (2000) 2215.
- [187] W.G. Schmidt, J. Bernholc, "Step-induced optical anisotropy of Si(111):H surfaces", *Phys. Rev. B.* **61** (2000) 7604–7608.
- [188] S. Visbeck, T. Hannappel, M. Zorn, J.-T. Zettler, F. Willig, "Temperature dependence and origin of InP(100) reflectance anisotropy down to 20 K", *Phys. Rev. B.* **63** (2001) 245303.
- [189] P. Lautenschlager, P.B.B. Allen, M. Cardona, "Temperature dependence of band gaps in Si and Ge", *Phys. Rev. B.* **31** (1985) 2163–2171.
- [190] S.T. Ahn, H.W. Kennel, W.A. Tiller, J.D. Plummer, "Vacancy supersaturation in Si under SiO₂ caused by SiO formation during annealing in Ar", *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2957–2963.
- [191] Y. Kobayashi, Y. Shinoda, K. Sugii, "Thermal Desorption from Si(111) Surfaces with Native Oxides Formed During Chemical Treatments", *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1004–1008.
- [192] J.J. Gallet, M.G. Silly, M. El Kazzi, F. Bournel, F. Sirotti, F. Rochet, "Chemical and kinetic insights into the Thermal Decomposition of an Oxide Layer on Si(111) from Millisecond Photoelectron Spectroscopy", *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–12.
- [193] Y. Kobayashi, K. Sugii, "Thermal decomposition of ultrathin oxide layers on Si(100)", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **10** (1992) 2314–2321.
- [194] R. Tromp, G.W. Rubloff, P. Balk, F.K. LeGoues, E.J. van Loenen, "High-Temperature SiO₂ Decomposition at the SiO₂/Si Interface", *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2332–2335.
- [195] A.L. Roest, M.A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem, E.P.A.M. Bakkers, "Position-controlled epitaxial III–V nanowires on silicon", *Nanotechnology.* **17** (2006) S271–S275.
- [196] E. Piscopiello, L. Tapfer, M.V. Antisari, P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, "Formation of epitaxial gold nanoislands on (100) silicon", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78** (2008) 1–7.
- [197] E.P.A.M. Bakkers, M.T. Borgström, M.A. Verheijen, "Epitaxial Growth of III-V Nanowires on Group IV Substrates", *MRS Bull.* **32** (2007) 117–122.
- [198] X.-Y. Bao, C. Soci, D. Susac, J. Bratvold, D.P.R. Aplin, W. Wei, C.-Y. Chen, S.A. Dayeh, K.L. Kavanagh, D. Wang, "Heteroepitaxial growth of vertical GaAs nanowires on Si(111) substrates by metal-organic chemical vapor deposition.", *Nano Lett.* **8** (2008) 3755–60.
- [199] I. Miccoli, P. Prete, F. Marzo, D. Cannoletta, N. Lovergine, "Synthesis of vertically-aligned GaAs nanowires on GaAs/(111)Si hetero-substrates by metalorganic vapour phase epitaxy", in: *Cryst. Res. Technol.*, 2011: pp. 795–800.
- [200] C. Koppka, A. Paszuk, M. Steidl, O. Supplie, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Suppression

- of Rotational Twin Formation in Virtual GaP/Si(111) Substrates for III–V Nanowire Growth", *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6208–6213.
- [201] J.R. Patel, P.E. Freeland, M.S. Hybertsen, D.C. Jacobson, J.A. Golovchenko, "Location of atoms in the first monolayer of GaAs on Si", *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2180–2183.
- [202] A.J. van Bommel, J.E. Crombeen, "The adsorption and desorption of Cs on GaP and GaSb (001), (110), (111) and (-1-1-1) surfaces, studied by LEED, AES and photoemission", *Surf. Sci.* **93** (1980) 383–397.
- [203] G. Xu, W. Hu, M. Puga, S. Tong, J. Yeh, S. Wang, B. Lee, "Atomic geometry of the 2×2 GaP(111) surface", *Phys. Rev. B.* **32** (1985) 8473–8476.
- [204] U. Mac Rae, A., "Low energy electron diffraction study of the polar {111} surfaces of GaAs and GaSb", *Surf. Sci.* **4** (1966) 247–264.
- [205] S.Y. Tong, G. Xu, W.Y. Hu, M.W. Puga, "Vacancy buckling model for the (111) surface of III-V compound semiconductors", *J. Vac. Sci. Technol. B.* **3** (1985) 1076.
- [206] D. Chadi, "Vacancy-Induced 2×2 Reconstruction of the Ga(111) Surface of GaAs", *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1911–1914.
- [207] M. Miyao, R. Goto, T. Sukegawa, M. Hagino, "Cleaning of gap surface by forming oxide film", *Surf. Sci.* **71** (1978) 148–154.
- [208] Y.R. Xing, W. Ranke, "UPS study of oxygen chemisorption on the GaP(-1-1-1) surface", *Surf. Sci.* **167** (1986) L171–L174.
- [209] H.Y. Xiao, X.K. Lu, G.S. Dong, X.M. Ding, P. Chen, X. Wang, "Surface adsorption properties of GaP(-1-1-1) studied by XPS, UPS and HREELS", *Phys. Scr.* **41** (1990) 1037–1040.
- [210] K. Hattori, K. Ishihara, Y. Miyatake, F. Matsui, S. Takeda, H. Daimon, F. Komori, "GaP (-1,-1,-1) reconstructed surface studied with STM and LEED", *Surf. Sci.* **525** (2003) 57–65.
- [211] M.A. Olmstead, R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach, "Arsenic overlayer on Si(111): Removal of surface reconstruction", *Phys. Rev. B.* **34** (1986) 6041–6044.
- [212] J.R. Patel, "Arsenic and gallium atom location on silicon (111)", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **7** (1989) 894.
- [213] R.D. Bringans, "Arsenic passivation of Si and Ge surfaces", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** (1992) 353–395.
- [214] S.A. Fortuna, X. Li, "Metal-catalyzed semiconductor nanowires: a review on the control of growth directions", *Semicond. Sci. Technol.* **25** (2010) 024005.
- [215] J. Northrup, "Atomic structure of one monolayer of GaAs on Si(111)", *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 8513–8515.
- [216] J.E. Northrup, R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, M.A. Olmstead, R.Z. Bachrach, "Electronic and atomic structure of GaAs epitaxial overlays on Si(111)", *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2957–2960.
- [217] H. Suzuki, D. Ito, A. Fukuyama, T. Ikari, "Reduction of rotational twin formation by indium pre-evaporation in epitaxially grown GaAs films on Si(111) substrate", *J. Cryst. Growth.* **380** (2013) 148–152.
- [218] A. Proessdorf, F. Grosse, O. Romanyuk, W. Braun, B. Jenichen, A. Trampert, H. Riechert, "Interface engineering for improved growth of GaSb on Si(111)", *J. Cryst. Growth.* **323** (2011) 401–404.
- [219] V. Narayanan, S. Mahajan, K.J. Bachmann, V. Woods, N. Dietz, "Stacking faults and twins in gallium phosphide layers grown on silicon", *Philos. Mag. A.* **82** (2002) 685–698.
- [220] M.E. Messing, K. Hillerich, J. Bolinsson, K. Storm, J. Johansson, K. a. Dick, K. Deppert, "A

- comparative study of the effect of gold seed particle preparation method on nanowire growth", *Nano Res.* **3** (2010) 506–519.
- [221] A.R. Clawson, "Guide to references on III–V semiconductor chemical etching", *Mater. Sci. Eng. R Reports.* **31** (2001) 1–438.
- [222] S.P. McGrath, C.H. Cunliffe, "A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges", *J. Sci. Food Agric.* **36** (1985) 794–798.
- [223] J.H. Woodruff, J.B. Ratchford, I.A. Goldthorpe, P.C. McIntyre, Chidsey, "Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal", *Nano Lett.* **7** (2007) 1637–1642.
- [224] J.H. Woodruff, J.B. Ratchford, I.A. Goldthorpe, P.C. McIntyre, Chidsey, "Vertically Oriented Germanium Nanowires Grown from Gold Colloids on Silicon Substrates and Subsequent Gold Removal", *Nano Lett.* **7** (2007) 1637–1642.
- [225] H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, X. Zhang, Y. Guo, J. Zou, "Twin-free uniform epitaxial GaAs nanowires grown by a two-temperature process.", *Nano Lett.* **7** (2007) 921–6.
- [226] X. Zhang, J. Zou, M. Paladugu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Kim, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, "Evolution of epitaxial InAs nanowires on GaAs (111)B", *Small.* **5** (2009) 366–369.
- [227] S. Breuer, M. Hilse, a. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert, "Vapor-liquid-solid nucleation of GaAs on Si(111): Growth evolution from traces to nanowires", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82** (2010) 1–7.
- [228] W. Du, X. Yang, H. Pan, X. Ji, H. Ji, S. Luo, X. Zhang, Z. Wang, T. Yang, "Controlled-Direction Growth of Planar InAsSb Nanowires on Si Substrates without Foreign Catalysts", *Nano Lett.* **16** (2016) 877–882.
- [229] F. Glas, "Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires", *Phys. Rev. B.* **74** (2006) 121302.
- [230] E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, T.D. Sands, "Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures", *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 114325.
- [231] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N. V. Sibirev, Y.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, J.C. Harmand, F. Glas, "Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III–V nanowires on lattice mismatched substrates", *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **3** (2009) 112–114.
- [232] U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B.J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, "Defect-free InP nanowires grown in [001] direction on InP (001)", *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2077.
- [233] K.W. Schwarz, J. Tersoff, "From droplets to nanowires: Dynamics of vapor-liquid-solid growth", *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 1–4.
- [234] H.A. Fonseka, P. Caroff, J. Wong-Leung, A.S. Ameruddin, H.H. Tan, C. Jagadish, "Nanowires grown on InP (100): growth directions, facets, crystal structures, and relative yield control.", *ACS Nano.* **8** (2014) 6945–54.
- [235] K.W. Schwarz, J. Tersoff, "Multiplicity of steady modes of nanowire growth", *Nano Lett.* **12** (2012) 1329–1332.
- [236] M. Paladugu, J. Zou, Y.N. Guo, G.J. Auchterlonie, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, "Novel growth phenomena observed in axial InAs/GaAs nanowire heterostructures", *Small.* **3** (2007) 1873–1877.

- [237] C.P.T. Svensson, W. Seifert, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, J. Stangl, G. Bauer, L. Samuelson, "Epitaxially grown GaP/GaAs_{1-x}P_x/GaP double heterostructure nanowires for optical applications", *Nanotechnology*. **16** (2005) 936–939.
- [238] M.T. Borgström, M.A. Verheijen, G. Immink, T. De Smet, E.P.A.M. Bakkers, "Interface study on heterostructured GaP-GaAs nanowires.", *Nanotechnology*. **17** (2006) 4010–3.
- [239] J. Johansson, L.S. Karlsson, K.A. Dick, J. Bolinsson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, "Effects of Supersaturation on the Crystal Structure of Gold Seeded III-V Nanowires", *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 766–773.
- [240] J. Novak, J. Šoltýs, P. Eliáš, S. Hasenöhrl, R. Stoklas, A. Dujavová, M. Mikulics, "Electrical properties of individual GaP nanowires doped by zinc", *Phys. Status Solidi*. **209** (2012) 2505–2509.
- [241] J. Johansson, L.S. Karlsson, C.P.T. Svensson, T. Mårtensson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, "Structural properties of <111>B-oriented III-V nanowires.", *Nat. Mater.* **5** (2006) 574–80.
- [242] J.H. Kang, Q. Gao, H.J. Joyce, H.H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, D.Y. Choi, Y. Guo, H. Xu, J. Zou, M.A. Fickenscher, L.M. Smith, H.E. Jackson, J.M. Yarrison-Rice, "Novel growth and properties of GaAs nanowires on Si substrates.", *Nanotechnology*. **21** (2010) 035604.
- [243] H. Huang, X. Ren, X. Ye, J. Guo, Q. Wang, Y. Yang, S. Cai, Y. Huang, "Growth of Stacking-Faults-Free Zinc Blende GaAs Nanowires on Si Substrate by Using AlGaAs/GaAs Buffer Layers", *Nano Lett.* **10** (2010) 64–68.
- [244] H.A. Fonseca, H.H. Tan, J.H. Kang, S. Paiman, Q. Gao, P. Parkinson, C. Jagadish, "Growth of InP nanowires on silicon using a thin buffer layer", in: *COMMAD 2012, IEEE*, 2012: pp. 43–44.
- [245] H.A. Fonseca, H.H. Tan, J. Wong-Leung, J.H. Kang, P. Parkinson, C. Jagadish, "High vertical yield InP nanowire growth on Si(111) using a thin buffer layer.", *Nanotechnology*. **24** (2013) 465602.
- [246] S. Roddaro, P. Caroff, G. Biasiol, F. Rossi, C. Bocchi, K. Nilsson, L. Froberg, J.B. Wagner, L. Samuelson, L.E. Wernersson, L. Sorba, "Growth of vertical InAs nanowires on heterostructured substrates", *Nanotechnology*. **20** (2009) 285303.
- [247] S.G. Ghalamestani, S. Johansson, B.M. Borg, K.A. Dick, L.-E. Wernersson, "Highly controlled InAs nanowires on Si(111) wafers by MOVPE", *Phys. Status Solidi*. **9** (2012) 206–209.
- [248] R. Songmuang, O. Landré, B. Daudin, "From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer", *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 251902.
- [249] D. Salomon, A. Dussaigne, M. Lafossas, C. Durand, C. Bougerol, P. Ferret, J. Eymery, "Metal organic vapour-phase epitaxy growth of GaN wires on Si (111) for light-emitting diode applications.", *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) 61.
- [250] M. Steidl, C. Koppka, L. Winterfeld, K. Peh, B. Galiana, O. Supplie, P. Kleinschmidt, E. Runge, T. Hannappel, "Impact of Rotational Twin Boundaries and Lattice Mismatch on III-V Nanowire Growth", *ACS Nano*. **11** (2017) 8679–8689.
- [251] T. Akiyama, Y. Haneda, K. Nakamura, T. Ito, "Role of the Au/GaAs(111) interface on the wurtzite-structure formation during GaAs nanowire growth by a vapor-liquid-solid mechanism", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79** (2009) 1–4.
- [252] E. Uccelli, J. Arbiol, C. Magen, P. Krogstrup, E. Russo-Averchi, M. Heiss, G. Mugny, F. Morier-Genoud, J. Nygård, J.R. Morante, A. Fontcuberta i Morral, "Three-Dimensional Multiple-Order Twinning of Self-Catalyzed GaAs Nanowires on Si Substrates", *Nano Lett.*

- 11** (2011) 3827–3832.
- [253] V.G. Dubrovskii, "Nucleation theory and growth of nanostructures", Springer, Saint Petersburg, 2014.
- [254] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.N. Merat-Combes, L. Travers, F. Glas, "Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth", *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 1–3.
- [255] J.J. Jasper, "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1** (1972) 841.
- [256] K. a. Dick, S. Kodambaka, M.C. Reuter, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, L.R. Wallenberg, F.M. Ross, "The morphology of axial and branched nanowire heterostructures", *Nano Lett.* **7** (2007) 1817–1822.
- [257] R.E. Algra, M.A. Verheijen, L.-F. Feiner, G.G.W. Immink, W.J.P. Van Enckevort, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers, "The Role of Surface Energies and Chemical Potential during Nanowire Growth", *Nano Lett.* **11** (2011) 1259–1264.
- [258] Y. Zhang, J. Wu, M. Aagesen, H. Liu, "III–V nanowires and nanowire optoelectronic devices", *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48** (2015) 463001.
- [259] C. Zhang, X. Miao, P.K. Mohseni, W. Choi, X. Li, "Site-controlled VLS growth of planar nanowires: Yield and mechanism", *Nano Lett.* **14** (2014) 6836–6841.
- [260] Y. Zi, K. Jung, D. Zakharov, C. Yang, "Understanding self-aligned planar growth of InAs nanowires", *Nano Lett.* **13** (2013) 2786–2791.
- [261] S.A. Fortuna, J. Wen, I.S. Chun, X. Li, "Planar GaAs nanowires on GaAs (100) substrates: self-aligned, nearly twin-defect free, and transfer-printable.", *Nano Lett.* **8** (2008) 4421–7.
- [262] E. Mataev, S.K. Rastogi, A. Madhusudan, J. Bone, N. Lamprinakos, Y. Picard, T. Cohen-Karni, "Synthesis of Group IV Nanowires on Graphene: The Case of Ge Nanocrawlers", *Nano Lett.* **16** (2016) 5267–5272.
- [263] J. Wallentin, D. Kriegner, J. Stangl, M.T. Borgström, "Au-seeded growth of vertical and in-plane III-V nanowires on graphite substrates", *Nano Lett.* **14** (2014) 1707–1713.
- [264] W. Kim, D. Kim, S. Hong, "Lateral epitaxial growth of faceted SnO₂ nanowires with self-alignment", *CrystEngComm.* **16** (2014) 9340–9344.
- [265] A.M. Munshi, D.L. Dheeraj, V.T. Fauske, D.C. Kim, A.T.J. Van Helvoort, B.O. Fimland, H. Weman, "Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth", *Nano Lett.* **12** (2012) 4570–4576.
- [266] B. Nikoobakht, C.A. Michaels, S.J. Stranick, M.D. Vaudin, "Horizontal growth and in situ assembly of oriented zinc oxide nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3244.
- [267] I. Levin, A. Davydov, B. Nikoobakht, N. Sanford, P. Mogilevsky, "Growth habits and defects in ZnO nanowires grown on GaN/sapphire substrates", *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 24–27.
- [268] E. Shalev, E. Oksenberg, K. Rechav, R. Popovitz-Biro, E. Joselevich, "Guided CdSe Nanowires Parallely Integrated into Fast Visible-Range Photodetectors", *ACS Nano.* **11** (2017) 213–220.
- [269] E. Oksenberg, R. Popovitz-Biro, K. Rechav, E. Joselevich, "Guided Growth of Horizontal ZnSe Nanowires and their Integration into High-Performance Blue-UV Photodetectors", *Adv. Mater.* **27** (2015) 3999–4005.
- [270] Y. Shen, S. Turner, P. Yang, G. Van Tendeloo, O.I. Lebedev, T. Wu, "Epitaxy-Enabled Vapor-Liquid-Solid Growth of Tin-Doped Indium Oxide Nanowires with Controlled

- Orientations", *Nano Lett.* **14** (2014) 4342–4351.
- [271] D. Tsivion, M. Schwartzman, R. Popovitz-Biro, P. von Huth, E. Joselevich, "Guided Growth of Millimeter-Long Horizontal Nanowires with Controlled Orientations", *Science* (80-.). **333** (2011) 1003–1007.
- [272] D. Tsivion, E. Joselevich, "Guided growth of epitaxially coherent GaN nanowires on SiC", *Nano Lett.* **13** (2013) 5491–5496.
- [273] M.C. Plante, R.R. Lapierre, "Control of GaAs nanowire morphology and crystal structure", *Nanotechnology*. **19** (2008) 495603.
- [274] S.M. Roper, S.H. Davis, S.A. Norris, A.A. Golovin, P.W. Voorhees, M. Weiss, "Steady growth of nanowires via the vapor-liquid-solid method", *J. Appl. Phys.* **102** (2007).
- [275] J. Wallentin, M.T. Borgström, "Doping of semiconductor nanowires", *J. Mater. Res.* **26** (2011) 2142–2156.
- [276] I. Regolin, C. Gutsche, a. Lysov, K. Blekker, Z.-A. Li, M. Spasova, W. Prost, F.-J. Tegude, "Axial pn-junctions formed by MOVPE using DEZn and TESn in vapor-liquid-solid grown GaAs nanowires", *J. Cryst. Growth*. **315** (2011) 143–147.
- [277] M. Hilse, M. Ramsteiner, S. Breuer, L. Geelhaar, H. Riechert, "Incorporation of the dopants Si and Be into GaAs nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 193104.
- [278] T.E. Clark, P. Nimmatoori, K.-K. Lew, L. Pan, J.M. Redwing, E.C. Dickey, "Diameter Dependent Growth Rate and Interfacial Abruptness in Vapor-Liquid-Solid Si/Si_{1-x}Ge_x Heterostructure Nanowires", *Nano Lett.* **8** (2008) 1246–1252.
- [279] N. Li, T.Y. Tan, U. Gösele, "Transition region width of nanowire hetero- and pn-junctions grown using vapor-liquid-solid processes", *Appl. Phys. A*. **90** (2008) 591–596.
- [280] W. Prost, K. Blekker, Q.-T. Do, I. Regolin, S. Müller, D. Stichtenoth, K. Wegener, C. Ronning, F.-J. Tegude, "Modeling the Carrier Mobility in Nanowire Channel FET", *MRS Proc.* **1017** (2007) 1017-DD14-06.
- [281] S.A. Dayeh, D.P.R. Aplin, X. Zhou, P.K.L. Yu, E.T. Yu, D. Wang, "High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors", *Small*. **3** (2007) 326–332.
- [282] G.-D. Yuan, W.-J. Zhang, J.-S. Jie, X. Fan, J.-X. Tang, I. Shafiq, Z.-Z. Ye, C.-S. Lee, S.-T. Lee, "Tunable n-Type Conductivity and Transport Properties of Ga-doped ZnO Nanowire Arrays", *Adv. Mater.* **20** (2008) 168–173.
- [283] C.-Y. Chang, G.-C. Chi, W.-M. Wang, L.-C. Chen, K.-H. Chen, F. Ren, S.J. Pearton, "Electrical transport properties of single GaN and InN nanowires", *J. Electron. Mater.* **35** (2006) 738–743.
- [284] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, K. Blekker, W. Prost, F.-J. Tegude, "n-Type Doping of Vapor-Liquid-Solid Grown GaAs Nanowires", *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2010) 65.
- [285] C. Blömers, T. Grap, M.I. Lepsa, J. Moers, S. Trellenkamp, D. Grützmacher, H. Lüth, T. Schäpers, "Hall effect measurements on InAs nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 152106.
- [286] O. Salehzadeh, M.X. Chen, K.L. Kavanagh, S.P. Watkins, "Rectifying characteristics of Te-doped GaAs nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 182102.
- [287] Changhai Ru, Yong Zhang, Yu Sun, Yu Zhong, Xueliang Sun, D. Hoyle, I. Cotton, "Automated Four-Point Probe Measurement of Nanowires Inside a Scanning Electron Microscope", *IEEE Trans. Nanotechnol.* **10** (2011) 674–681.
- [288] C. Durand, M. Berthe, Y. Makoudi, J.P. Nys, R. Leturcq, P. Caroff, B. Grandidier, "Persistent enhancement of the carrier density in electron irradiated InAs nanowires",

- Nanotechnology. **24** (2013).
- [289] D.E. Perea, E.R. Hemesath, E.J. Schwalbach, J.L. Lensch-Falk, P.W. Voorhees, L.J. Lauhon, "Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire", *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009) 315–319.
 - [290] R. Agrawal, R.A. Bernal, D. Isheim, H.D. Espinosa, "Characterizing atomic composition and dopant distribution in wide band gap semiconductor nanowires using laser-assisted atom probe tomography", *J. Phys. Chem. C.* **115** (2011) 17688–17694.
 - [291] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, D.A. Kirilenko, A.N. Smirnov, V.Y. Davydov, V.L. Berkovits, "Observing visible-range photoluminescence in GaAs nanowires modified by laser irradiation", *J. Appl. Phys.* **121** (2017) 074302.
 - [292] E. Koren, Y. Rosenwaks, J.E. Allen, E.R. Hemesath, L.J. Lauhon, "Nonuniform doping distribution along silicon nanowires measured by Kelvin probe force microscopy and scanning photocurrent microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 1–4.
 - [293] S. Korte, M. Steidl, W. Prost, V. Cherepanov, B. Voigtländer, W. Zhao, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 143104.
 - [294] A. Nägelein, L. Liborius, M. Steidl, C. Blumberg, P. Kleinschmidt, A. Poloczek, T. Hannappel, "Comparative analysis on resistance profiling along tapered semiconductor nanowires: multi-tip technique versus transmission line method", *J. Phys. Condens. Matter.* **29** (2017) 394007.
 - [295] C. Gutsche, I. Regolin, K. Blekker, A. Lysov, W. Prost, F.J. Tegude, "Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor-liquid-solid growth", *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 024305.
 - [296] C. Hilsum, "Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration", *Electron. Lett.* **10** (1974) 259.
 - [297] L.G. Meiners, "Surface potential of anodized p-GaAs MOS capacitors", *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 747.
 - [298] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
 - [299] A.C.E. Chia, R.R. LaPierre, "Analytical model of surface depletion in GaAs nanowires", *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 063705.
 - [300] M. Piel, "Modellierung des Nanodrahtwiderstandes", Universität Duisburg-Essen, 2015.
 - [301] S. Korte, A. Nägelein, M. Steidl, W. Prost, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, B. Voigtländer, "Charge transport in GaAs nanowires: Interplay between conductivity through the interior and surface conductivity", *Eingereicht Bei J. Phys. Condens. Matter.* (2018).
 - [302] S. Li, X. Zhang, L. Zhang, M. Gao, "Twinning-induced kinking of Sb-doped ZnO nanowires", *Nanotechnology.* **21** (2010) 435602.
 - [303] N. Jeon, S.A. Dayeh, L.J. Lauhon, "Origin of polytype formation in VLS-grown Ge nanowires through defect generation and nanowire kinking", *Nano Lett.* **13** (2013) 3947–3952.
 - [304] A. Nägelein, M. Steidl, S. Korte, B. Voigtländer, W. Prost, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, "Investigation of charge carrier depletion in freestanding nanowires by a multi-probe scanning tunneling microscope", *Nano Res.* (2018).
 - [305] M. Pristovsek, "Fundamental Growth Processes on Different Gallium Arsenide Surfaces in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Technische Universität Berlin, 2001.
 - [306] S. Hasenöhrl, P. Eliáš, J. Šoltýs, R. Stoklas, A. Dujavová-Laurenčíková, J. Novák, "Zinc-

- doped gallium phosphide nanowires for photovoltaic structures", *Appl. Surf. Sci.* **269** (2013) 72–76.
- [307] M.C. Plante, R.R. LaPierre, "Analytical description of the metal-assisted growth of III–V nanowires: Axial and radial growths", *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 114304.
- [308] R.J. Yee, S.J. Gibson, V.G. Dubrovskii, R.R. LaPierre, "Effects of Be doping on InP nanowire growth mechanisms", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 263106.
- [309] F. Agra, A. Ayyad, "Surface energies of metals in both liquid and solid states", *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 6372–6379.
- [310] R.J. Yee, S.J. Gibson, V.G. Dubrovskii, R.R. LaPierre, "Effects of Be doping on InP nanowire growth mechanisms", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 263106.
- [311] Y.C. Kao, O. Eknayan, "Electron and hole carrier mobilities for liquid phase epitaxially grown GaP in the temperature range 200–550 K", *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2468–2471.
- [312] M. Aven, J.Z. Devine, R.B. Bolon, G.W. Ludwig, "Scanning electron microscopy and cathodoluminescence of $\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$ p-n junctions", *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4136–4142.
- [313] D.D. Perovic, M.R. Castell, A. Howie, C. Lavoie, T. Tiedje, J.S.W. Cole, "Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices", *Ultramicroscopy*. **58** (1995) 104–113.
- [314] S.L. Elliott, R.F. Broom, C.J. Humphreys, "Dopant profiling with the scanning electron microscope - A study of Si", *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9116–9122.
- [315] M. Hilse, M. Ramsteiner, S. Breuer, L. Geelhaar, H. Riechert, "Incorporation of the dopants Si and Be into GaAs nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 193104.
- [316] B. Ketterer, E. Mikheev, E. Uccelli, A. Fontcuberta i Morral, "Compensation mechanism in silicon-doped gallium arsenide nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 223103.
- [317] L. Pavesi, F. Piazza, M. Henini, I. Harrison, "Orientation dependence of the Si doping of GaAs grown by molecular beam epitaxy", *Semicond. Sci. Technol.* **8** (1993) 167–171.
- [318] H.W. Seo, S.Y. Bae, J. Park, M. Kang, S. Kim, "Nitrogen-doped gallium phosphide nanowires", *Chem. Phys. Lett.* **378** (2003) 420–424.
- [319] S.L. Chen, W.M. Chen, F. Ishikawa, I.A. Buyanova, "Suppression of non-radiative surface recombination by N incorporation in GaAs/GaNAs core/shell nanowires.", *Sci. Rep.* **5** (2015) 11653.
- [320] A. Dobrovolsky, S. Sukrittanon, Y. Kuang, C.W. Tu, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Energy Upconversion in GaP/GaNP Core/Shell Nanowires for Enhanced Near-Infrared Light Harvesting", *Small*. **10** (2014) 4403–4408.
- [321] S. Filippov, S. Sukrittanon, Y. Kuang, C. Tu, P.O.Å. Persson, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Origin of strong photoluminescence polarization in GaNP nanowires", *Nano Lett.* **14** (2014) 5264–5269.
- [322] S. Filippov, M. Jansson, J.E. Stehr, J. Palisaitis, P.O.Å. Persson, F. Ishikawa, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Strongly polarized quantum-dot-like light emitters embedded in GaAs/GaNAs core/shell nanowires", *Nanoscale*. **8** (2016) 15939–15947.
- [323] H. Suzuki, K. Sakai, T. Haraguchi, T. Yamauchi, M. Hijii, K. Maeda, T. Ikari, "Effects of nitrogen precursor on the Au-assisted vapor–liquid–solid growth of GaAs(N) nanostructures", *J. Cryst. Growth*. **386** (2014) 100–106.
- [324] J. Liu, S. Lee, K. Lee, Y.H. Ahn, J.-Y. Park, K.H. Koh, "Bending and bundling of metal-free vertically aligned ZnO nanowires due to electrostatic interaction", *Nanotechnology*. **19** (2008) 185607.

- [325] X. Dai, S.A. Dayeh, V. Veeramuthu, A. Larrue, J. Wang, H. Su, C. Soci, "Tailoring the vapor-liquid-solid growth toward the self-assembly of GaAs nanowire junctions", *Nano Lett.* **11** (2011) 4947–4952.
- [326] I. Németh, T. Torunski, B. Kunert, W. Stolz, K. Volz, "Microstructural analysis of Ga(NAs)/GaP heterostructures", *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 123524.
- [327] W. Seifert, M. Borgström, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Mårtensson, N. Sköld, C. Patrik T. Svensson, B.A. Wacaser, L. Reine Wallenberg, L. Samuelson, "Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE", *J. Cryst. Growth.* **272** (2004) 211–220.
- [328] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi, "GaAs free-standing quantum-size wires", *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3162–3171.
- [329] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, "Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst", *Nat. Nanotechnol.* **1** (2006) 186–189.
- [330] P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine, A.M. Mancini, "Size and shape control of GaAs nanowires grown by metalorganic vapor phase epitaxy using tertiarybutylarsine", *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 094305.
- [331] M.T. Borgström, J. Wallentin, J. Trägårdh, P. Ramvall, M. Ek, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, "In situ etching for total control over axial and radial nanowire growth", *Nano Res.* **3** (2010) 264–270.
- [332] K. Tateno, G. Zhang, H. Gotoh, "Etching effect of tertiary-butyl chloride during InP-nanowire growth", *J. Cryst. Growth.* **402** (2014) 299–303.
- [333] T. Kitatani, T. Tsuchiya, K. Shinoda, M. Aoki, "In situ etching of InGaAsP/InP by using HCl in an MOVPE reactor", *J. Cryst. Growth.* **274** (2005) 372–378.
- [334] D. Franke, N. Sabelfeld, W. Ebert, P. Harde, P. Wolfram, N. Grote, "Surface quality of InP etched with tertiarybutylchloride in an MOVPE reactor", *J. Cryst. Growth.* **248** (2003) 421–425.
- [335] C. Caneau, R. Bhat, M. Koza, J.R. Hayes, R. Esagui, "Etching of InP by HCl in an OMVPE reactor", *J. Cryst. Growth.* **107** (1991) 203–208.
- [336] O. Supplie, M.M. May, H. Stange, C. Höhn, H. Lewerenz, T. Hannappel, "Materials for light-induced water splitting: In situ controlled surface preparation of GaPN epilayers grown lattice-matched on Si(100)", *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 113509.
- [337] M.V. Hobden, J.P. Russell, "The Raman spectrum of gallium phosphide", *Phys. Lett.* **13** (1964) 39–41.
- [338] R. Gupta, Q. Xiong, G.D. Mahan, P.C. Eklund, "Surface Optical Phonons in Gallium Phosphide Nanowires", *Nano Lett.* **3** (2003) 1745–1750.
- [339] A. Dobrovolsky, S. Sukrittanon, Y.J. Kuang, C.W. Tu, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Raman spectroscopy of GaP/GaNP core/shell nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 193102.
- [340] A. Berg, S. Lehmann, N. Vainorius, A. Gustafsson, M.E. Pistol, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, M.T. Borgström, "Growth and characterization of wurtzite GaP nanowires with control over axial and radial growth by use of HCl in-situ etching", *J. Cryst. Growth.* **386** (2014) 47–51.
- [341] S. Sahoo, M.S. Hu, C.W. Hsu, C.T. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen, A.K. Arora, S. Dhara, "Surface optical Raman modes in InN nanostructures", *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008).
- [342] A. Dobrovolsky, S. Chen, Y. Kuang, S. Sukrittanon, C.W. Tu, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Optical properties of GaP/GaNP core/shell nanowires: a temperature-dependent study.", *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) 239.

- [343] V. Vorlíček, I. Gregora, V. Riede, H. Neumann, "Raman scattering study of GaP:N epitaxial layers", *J. Phys. Chem. Solids*. **49** (1988) 797–805.
- [344] I.A. Buyanova, W.M. Chen, E.M. Goldys, H.P. Xin, C.W. Tu, "Structural properties of a GaN_xP_{1-x} alloy: Raman studies", *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3959–3961.
- [345] M. Kaneko, T. Hashizume, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu, "Electrical and deep-level characterization of GaP_{1-x}N_x grown by gas-source molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 103707.
- [346] D. Gershoni, E. Cohen, A. Ron, "Excitonic mobility edge in GaAs_xP_{1-x}", *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2211–2214.
- [347] C. Ramkumar, K.P. Jain, S.C. Abbi, "Resonant Raman scattering probe of alloying effect in GaAsP ternary alloy semiconductors", *Phys. Rev. B*. **54** (1996) 7921–7928.
- [348] T.M. Christian, B. Fluegel, D.A. Beaton, K. Alberi, A. Mascarenhas, "Bismuth-induced Raman modes in GaP_{1-x}Bi_x", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 108002.
- [349] Z.-G. Chen, L. Cheng, G.Q.M. Lu, J. Zou, "Sulfur-doped gallium phosphide nanowires and their optoelectronic properties.", *Nanotechnology*. **21** (2010) 375701.
- [350] F. Thompson, R.C. Newman, "Localized vibrational modes of light impurities in gallium phosphide. (Absorption spectra)", *J. Phys. C Solid State Phys.* **4** (1971) 3249.
- [351] W. Ulrici, B. Clerjaud, "A carbon-nitrogen complex in gallium phosphide", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72** (2005) 1–6.
- [352] M. Kaneko, T. Hashizume, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu, "Electrical and deep-level characterization of GaP_{1-x}N_x grown by gas-source molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 103707.
- [353] I.A. Buyanova, M. Izadifard, I.G. Ivanov, J. Birch, W.M. Chen, M. Felici, A. Polimeni, M. Capizzi, Y.G. Hong, H.P. Xin, C.W. Tu, "Direct experimental evidence for unusual effects of hydrogen on the electronic and vibrational properties of GaNP alloys: A proof for a general property of dilute nitrides", *Phys. Rev. B*. **70** (2004) 245215.
- [354] D.N. Talwar, "Structural and vibrational properties of dilute GaN_xAs_{1-x}(P_{1-x})", *Phys. E- Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. **20** (2004) 321–324.
- [355] M.D. McCluskey, "Local vibrational modes of impurities in semiconductors", *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3593–3617.
- [356] S. Yoon, M.J. Seong, J.F. Geisz, A. Duda, A. Mascarenhas, "Evolution of electronic states in GaPN studied by resonant Raman scattering spectroscopy", *Phys. Rev. B*. **67** (2003) 235209.
- [357] I.A. Buyanova, W.M. Chen, C.W. Tu, "Recombination processes in N-containing III-V ternary alloys", *Solid. State. Electron.* **47** (2003) 467–475.
- [358] M. Teicher, R. Beserman, M. V. Klein, H. Morkoç, "Crystalline structure of mixed Ga_{1-x}Al_xAs and GaP_{1-x}As_x crystals", *Phys. Rev. B*. **29** (1984) 4652–4658.
- [359] M. Köhl, P. Schroth, A.A. Minkevich, J.-W. Hornung, E. Dimakis, C. Somaschini, L. Geelhaar, T. Aschenbrenner, S. Lazarev, D. Grigoriev, U. Pietsch, T. Baumbach, "Polytypism in GaAs nanowires: determination of the interplanar spacing of wurtzite GaAs by X-ray diffraction", *J. Synchrotron Radiat.* **22** (2015) 67–75.
- [360] P. Schroth, M. Köhl, J.W. Hornung, E. Dimakis, C. Somaschini, L. Geelhaar, A. Biermanns, S. Bauer, S. Lazarev, U. Pietsch, T. Baumbach, "Evolution of polytypism in GaAs nanowires during growth revealed by time-resolved in situ x-ray diffraction", *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 1–6.

- [361] K.A. Dick, J. Bolinsson, M.E. Messing, S. Lehmann, J. Johansson, P. Caroff, "Parameter space mapping of InAs nanowire crystal structure", *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **29** (2011) 04D103.
- [362] N. Tajik, Z. Peng, P. Kuyanov, R.R. LaPierre, "Sulfur passivation and contact methods for GaAs nanowire solar cells.", *Nanotechnology.* **22** (2011) 225402.
- [363] N. Jiang, P. Parkinson, Q. Gao, S. Breuer, H.H. Tan, J. Wong-Leung, C. Jagadish, "Long minority carrier lifetime in Au-catalyzed GaAs/AlxGa1-xAs core-shell nanowires", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 023111.
- [364] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C.P. Ewels, L. Lajaunie, "New version of the EELS database: eelsdb.eu", in: *Eur. Microsc. Congr. 2016 Proc.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016: pp. 919–920.
- [365] D. Cherns, A.R. Preston, "CBED studies of crystal defects", *Proc. ICEM-11, Kyoto.* **1** (1986) 721–722.
- [366] S.A. Morin, S. Jin, "Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates", *Nano Lett.* **10** (2010) 3459–3463.
- [367] S. Jin, M.J. Bierman, S.A. Morin, "A new twist on nanowire formation: Screw-dislocation-driven growth of nanowires and nanotubes", *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 1472–1480.
- [368] R.E. Algra, M. Hocevar, M.A. Verheijen, I. Zardo, G.G.W. Immink, W.J.P. van Enckevort, G. Abstreiter, L.P. Kouwenhoven, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers, "Crystal Structure Transfer in Core/Shell Nanowires", *Nano Lett.* **11** (2011) 1690–1694.
- [369] N. Sköld, J.B. Wagner, G. Karlsson, T. Hernán, W. Seifert, M.-E. Pistol, L. Samuelson, "Phase segregation in AlInP shells on GaAs nanowires.", *Nano Lett.* **6** (2006) 2743–2747.
- [370] J.N. Baillargeon, K.Y. Cheng, G.E. Hofler, P.J. Pearah, K.C. Hsieh, "Luminescence quenching and the formation of the GaP1-xN x alloy in GaP with increasing nitrogen content", *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2540–2542.
- [371] L. Peternai, J. Kovac, J. Jakabovic, V. Gottschalch, B. Rheinlaender, "Investigation of GaNxP1-x/GaP LED structure optical properties", *J. Electron. Mater.* **35** (2006) 654–657.
- [372] D. Dagnelund, I.A. Buyanova, X.J. Wang, W.M. Chen, A. Utsumi, Y. Furukawa, A. Wakahara, H. Yonezu, "Formation of grown-in defects in molecular beam epitaxial Ga(In)NP: Effects of growth conditions and postgrowth treatments", *J. Appl. Phys.* **103** (2008).
- [373] X.J. Wang, Y. Puttisong, C.W. Tu, A.J. Ptak, V.K. Kalevich, A.Y. Egorov, L. Geelhaar, H. Riechert, W.M. Chen, I.A. Buyanova, "Dominant recombination centers in Ga(In)NAs alloys: Ga interstitials", *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 95–98.
- [374] E. Sterzer, A. Beyer, L. Nattermann, W. Schorn, K. Schlechter, S. Pulz, J. Sundermeyer, W. Stolz, K. Volz, "Novel nitrogen/gallium precursor [Ga(bdma)H2] for MOVPE", *J. Cryst. Growth.* **454** (2016) 173–179.
- [375] K.A. Volz, J. Koch, B. Kunert, I. Nemeth, W. Stolz, "Influence of annealing on the optical and structural properties of dilute N-containing III / V semiconductor heterostructures", *J. Cryst. Growth.* **298** (2007) 126–130.
- [376] J. V. Holm, H.I. Jørgensen, P. Krogstrup, J. Nygård, H. Liu, M. Aagesen, "Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon", *Nat. Commun.* **4** (2013) 1498.
- [377] J. V. Holm, M. Aagesen, Y. Zhang, J. Wu, S. Hatch, H. Liu, "Bandgap optimized III-V (GaAsP) nanowire on silicon tandem solar cell, device and data", *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014.* (2014) 1041–1044.
- [378] M. Tchernycheva, L. Rigutti, G. Jacopin, a de Luna Bugallo, P. Lavenus, F.H. Julien, M.

- Timofeeva, a D. Bouravleuv, G.E. Cirlin, V. Dhaka, H. Lipsanen, L. Largeau, "Photovoltaic properties of GaAsP core-shell nanowires on Si(001) substrate.", *Nanotechnology*. **23** (2012) 265402.
- [379] Y. Zhang, M. Aagesen, A.M. Sanchez, J. Wu, R. Beanland, T. Ward, D. Kim, P. Jurczak, S. Huo, H. Liu, "Growth of high-quality self-catalyzed core-shell GaAsP nanowires on Si substrates", in: D.L. Huffaker, H. Eisele, K.A. Dick (Eds.), *Proc. SPIE*, 2016: p. 97580E.
- [380] H.S. Im, C.S. Jung, K. Park, D.M. Jang, Y.R. Lim, J. Park, "Band gap tuning of twinned GaAsP ternary nanowires", *J. Phys. Chem. C*. **118** (2014) 4546–4552.
- [381] W. Metaferia, A.R. Persson, K. Mergenthaler, F. Yang, W. Zhang, A. Yartsev, R. Wallenberg, M.E. Pistol, K. Deppert, L. Samuelson, M.H. Magnusson, "GaAsP Nanowires Grown by Aerotaxy", *Nano Lett.* **16** (2016) 5701–5707.
- [382] C.P.T. Svensson, W. Seifert, M.W. Larsson, L.R. Wallenberg, J. Stangl, G. Bauer, L. Samuelson, "Epitaxially grown GaP/GaAs_{1-x}P_x/GaP double heterostructure nanowires for optical applications", *Nanotechnology*. **16** (2005) 936–939.
- [383] P.K. Mohseni, C. Maunders, G. a Botton, R.R. LaPierre, "GaP/GaAsP/GaP core-multishell nanowire heterostructures on (111) silicon", *Nanotechnology*. **18** (2007) 445304.
- [384] W. Sun, Y.N. Guo, H.Y. Xu, Z.M. Liao, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, J. Zou, "Unequal P distribution in nanowires and the planar layer during GaAsP growth on GaAs {111}B by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Phys. Chem. C*. **117** (2013) 19234–19238.
- [385] W. Sun, Y. Huang, Y. Guo, Z.M. Liao, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, X.Z. Liao, J. Zou, "Spontaneous formation of core-shell GaAsP nanowires and their enhanced electrical conductivity", *J. Mater. Chem. C*. **3** (2015) 1745–1750.
- [386] K. Peh, "Wachstum und Charakterisierung von ternären III-V Nanodrahtstrukturen", Technische Universität Ilmenau, 2017.
- [387] Z. Liu, C. Merckling, M. Caymax, R. Rooyackers, N. Collaert, A. Thean, O. Richard, H. Bender, W. Vandervorst, M. Heyns, "Quantitative Method to Determine Planar Defect Frequency in InAs Nanowires by High Resolution X-ray Diffraction", *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3868–3874.
- [388] E.T.J.M. Smeets, "Solid composition of GaAs_{1-x}P_x grown by organometallic vapour phase epitaxy", *J. Cryst. Growth*. **82** (1987) 385–395.
- [389] Y. Zhang, M. Aagesen, A.M. Sanchez, J. Wu, R. Beanland, T. Ward, D. Kim, P. Jurczak, S. Huo, H. Liu, "Growth of high-quality self-catalyzed core-shell GaAsP nanowires on Si substrates", (2016) 97580E.
- [390] S.D. Wu, L.W. Guo, W.X. Wang, Z.H. Li, P.J. Niu, Q. Huang, J.M. Zhou, "Incorporation behaviour of arsenic and phosphorus in GaAsP/GaAs grown by solid source molecular beam epitaxy with a GaP decomposition source", *Chinese Phys. Lett.* **22** (2005) 960–962.
- [391] E.T.J.M. Smeets, "Solid composition of GaAs_{1-x}P_x grown by organometallic vapour phase epitaxy", *J. Cryst. Growth*. **82** (1987) 385–395.
- [392] G. Koblmüller, G. Abstreiter, "Growth and properties of InGaAs nanowires on silicon", *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **8** (2014) 11–30.
- [393] V.G. Dubrovskii, "Understanding the vapor-liquid-solid growth and composition of ternary III-V nanowires and nanowire heterostructures", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** (2017) 453001.
- [394] O.D.D. Couto, D. Sercombe, J. Puebla, L. Otubo, I.J. Luxmoore, M. Sich, T.J. Elliott, E. a Chekhovich, L.R. Wilson, M.S. Skolnick, H.Y. Liu, a I. Tartakovskii, "Effect of a GaAsP shell on the optical properties of self-catalyzed GaAs nanowires grown on silicon.", *Nano Lett.*

- 12** (2012) 5269–74.
- [395] L. Ahtapodov, J. Todorovic, P. Olk, T. Mjåland, P. Slåttnes, D.L. Dheeraj, A.T.J. Van Helvoort, B.O. Fimland, H. Weman, "A story told by a single nanowire: Optical properties of wurtzite GaAs", *Nano Lett.* **12** (2012) 6090–6095.
- [396] E. Sterzer, A. Beyer, L. Nattermann, W. Schorn, K. Schlechter, S. Pulz, J. Sundermeyer, W. Stolz, K. Volz, "Novel nitrogen/gallium precursor [Ga(bdma)₂H₂] for MOVPE", *J. Cryst. Growth.* **454** (2016) 173–179.
- [397] G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, Z. Benedek, C. Daroczi, V. Rakovics, J. Tóth, D. Varga, M. Krawczyk, A. Jablonski, "Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in GaP and InAs", *Surf. Interface Anal.* **30** (2000) 195–198.
- [398] D. Kriegner, J.M. Persson, T. Etzelstorfer, D. Jacobsson, J. Wallentin, J.B. Wagner, K. Deppert, M.T. Borgström, J. Stangl, "Structural investigation of GaInP nanowires using X-ray diffraction", *Thin Solid Films.* **543** (2013) 100–105.
- [399] M. Takahasi, M. Kozu, T. Sasaki, W. Hu, "Mechanisms Determining the Structure of Gold-Catalyzed GaAs Nanowires Studied by in Situ X-ray Diffraction", *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 4979–4985.
- [400] R.E. Algra, "Twinning and Morphology of III-V Nanowires", Radboud Universiteit Nijmegen, 2010.
- [401] S. Brand, M. Jaros, "The binding of electrons by nitrogen pairs in GaP", *J. Phys. C Solid State Phys.* **12** (1979) 2789–2796.
- [402] D.T.J. Hurle, "A comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide", *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 6957–7022.
- [403] "Bandstructure and carrier concentration of GaP", (n.d.).
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaP/bandstr.html> (accessed July 17, 2018).

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung all der Leute um mich herum nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt

- ... Prof. Dr. T. Hannappel für die Betreuung meiner Arbeit und die Chance bei einem so spannenden wie bedeutendem Forschungsgebiet beitragen zu dürfen. Ich schätze deinen Sinn für Innovation und Kooperation sowie deine optimistische wie hinterfragende Grundhaltung.
- ... Prof. Dr. S. Krischok für Ihr Interesse an meiner Arbeit und Ihre Bereitschaft diese zu begutachten.
- ... Dr. W. Prost für Ihre Betreuung während meiner Zeit an der UDE und darüber hinaus sowie für die Begutachtung meiner Dissertation. Ich schätze Ihre herzliche und offene Art und Ihren Sinn dafür Kritik offen und konstruktiv vorzutragen.
- ... Dr. J. Petzold für Ihre Bereitschaft als Prüfer beim nichtöffentlichen Teil der wissenschaftlichen Aussprache zu fungieren und den damit verbundenen Mühen.
- ... Dr. P. Kleinschmidt und Dr. O. Supplie für eure weitreichende Unterstützung und Betreuung; seien es fachliche Diskussionen, Korrekturlesen oder auch nicht-fachliche Gespräche. Ich schätze euer hervorragendes Fachwissen und eure große Geduld.
- ... Dr. A. Dobrich und Dr. S. Brückner für das Einarbeiten und eure intensive Betreuung in meiner Anfangszeit und, nicht zu vergessen, dem leckeren Tee bzw. Kaffee.
- ... Dr. K. Schwarzburg für deine große Hilfe und Engagement bei Raman- und PL-Messungen.
- ... Dr. H. Romanus und Dr. B. Galiana für eure weitreichende Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie.
- ... Dr. A. Paszuk, Dr. W. Zhao, C. Koppka, A. Nägelein und M. Nandy für unsere schöne, angenehme und ergiebige Zusammenarbeit. Ich hatte großes Glück so tolle Mitdoktoranden wie euch zu haben. Ich schätze eure immerzu hilfsbereite, freundliche und umgängliche Art sowie unsere gemeinsame Freundschaft. Explizit möchte ich mich bei dir, Andreas, für das Korrekturlesen meiner Dissertation und die vielen Fahrten von und nach Franken bedanken.
- ... Dr. S. Korte, L. Winterfeld und Dr. G. Ecke für die tolle Zusammenarbeit.
- ... C. Höhn, A. Müller, M. Biester, T. Sändig und Dr. A. Albrecht, dass ihr unsere Technik stets am Laufen und Unterbrechungen so kurz wie möglich gehalten habt.
- ... K. Peh und L. Fondop für euren Fleiß und eure experimentelle Unterstützung.
- ... S. Gutsche für ihr Organisationstalent und ihre frohe Natur.
- ... dem gesamten Fachgebiet Halbleitertechnik/Halbleitertechnologie für die freundliche Aufnahme. Besonderer Dank gilt dir, Andrey, für die Einführung in die Epitaxie der Nanodrähte und dir, Ralf, für deine tatkräftige Unterstützung und deiner immer freundlichen Art.
- ... allen Kollegen und Mitarbeitern am HZB sowie an der TU-I für ein immerzu angenehmes und freundliches Arbeitsklima.
- ... meinen Eltern und Aleksandra auf deren Hilfe und Unterstützung ich mich stets verlassen kann. Ihr wisst was ihr mir bedeutet!